



Application du système isotopique ^{138}La - ^{138}Ce en contexte de subduction intra-océanique : les Petites Antilles et les Mariannes

Nina Bellot-Coignus

► To cite this version:

Nina Bellot-Coignus. Application du système isotopique ^{138}La - ^{138}Ce en contexte de subduction intra-océanique : les Petites Antilles et les Mariannes. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22665 . tel-01330751

HAL Id: tel-01330751

<https://theses.hal.science/tel-01330751>

Submitted on 13 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 2665

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U. F. R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES FONDAMENTALES

N° 858

Laboratoire Magmas et Volcans

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Géochimie isotopique

par

Nina BELLOT-COIGNUS

Titulaire du Master 2 Recherche « Magmas et Volcans »

**Application du système isotopique ^{138}La - ^{138}Ce en contexte de
subduction intra-océanique : les Petites Antilles et les Mariannes**

Soutenue publiquement le 18 janvier 2016 devant la commission d'examen composée de :

Dr. Maud BOYET	Chargée de Recherche – LMV – Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Dr. Régis DOUCELANCE	Maître de Conférence – LMV – Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Dr. Delphine BOSCH	Directrice de Recherche – Géoscience Montpellier	Rapporteur
Pr. Christophe HÉMOND	Professeur d'Université – IUEM – Brest	Rapporteur
Dr. Ivan VLASTÉLIC	Chargé de Recherche – LMV – Clermont-Ferrand	Examineur
Dr. Catherine CHAUVEL	Directrice de Recherche – ISTerre – Grenoble	Présidente de Jury/Examineur

Résumé

Les terres rares sont des éléments chimiques au comportement très proche. Elles regroupent deux systèmes radioactifs de longue vie: ^{138}La - ^{138}Ce ($T_{1/2} = 292.5$ Ga) et ^{147}Sm - ^{143}Nd ($T_{1/2} = 106$ Ga). Le Ce présente la particularité de s'oxyder sous forme 4+ dans les milieux supergènes alors que les autres terres rares sont présentes sous forme trivalente (3+). Ce comportement particulier du cérium induit une forte anomalie négative en Ce dans l'eau de mer et dans les sédiments se formant en équilibre avec l'eau de mer (sédiments biogènes et authigènes).

L'étude du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ peut apporter des informations concernant la nature des sédiments recyclés au cours des processus de subduction, et plus particulièrement sur la participation de sédiments authigènes et biogènes puisque de nombreuses laves sont caractérisées par des anomalies négatives en cérium. L'étude du système ^{138}La - ^{138}Ce a été développée dans les années 80. Le temps de demi-vie du système étant important, et l'abondance du ^{138}La faible, les variations du rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont toujours faibles. Nous proposons donc de reconsidérer l'étude du système ^{138}La - ^{138}Ce avec la nouvelle génération de spectromètre de masse.

Les mesures isotopiques du Ce sont réalisées sous forme oxyde sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation. La précision analytique obtenue, après correction du fractionnement de masse de l'oxygène et de l'effet de queue de pic du ^{140}Ce , est de 40 ppm sur une même session analytique. Une grande quantité de données ont été obtenues sur les standards de Ce AMES et JMC-304, ainsi que sur les standards de roche BCR-2 et BHVO-2.

Deux zones de subduction intra-océaniques présentant des contextes géodynamiques contrastés ont été étudiées: les Petites Antilles et les Mariannes. Nous avons analysé les rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ des laves, des sédiments provenant des piles sédimentaires forées en amont des fosses ainsi que des MORB dans le but de mieux caractériser la nature des sédiments participants à la genèse des laves. Les laves de la Martinique (Petites Antilles) présentent de grandes variabilités isotopiques en Ce et corrélient avec les isotopes du Nd. L'origine des anomalies en cérium des laves ne peut pas être attribuée uniquement au composant sédimentaire participant à la genèse des laves. Dans le cas des Mariannes, les rapports isotopiques en Ce et Nd sont très homogènes. Des mélanges binaires solide-fluide entre le coin de manteau et les sédiments potentiellement subduits nous permettent de déterminer que les anomalies négatives en Ce des laves proviennent de la participation de fluides issus de la fusion partielle des sédiments biosiliceux (entre 1.5 et 7%)..

Mots clés : ^{138}La - ^{138}Ce ; Subduction intra-océanique; Recyclage sédimentaire; Anomalie négative en Ce; Terres rares légères ; Spectrométrie de masse.

Abstract

Elements from the Rare Earth Elements have very close chemical behavior. They include two long-lived isotope systems: ^{138}La - ^{138}Ce ($T_{1/2} = 292.5$ Ga) and ^{147}Sm - ^{143}Nd ($T_{1/2} = 106$ Ga). Ce displays a specific behavior in supergene environments. For example in seawater cerium is oxidized in Ce (IV) whereas other rare earth elements are present in a trivalent state (3+). Thus, seawater rare earth element patterns are characterized by strong negative Ce anomalies. The sediments formed in equilibrium with seawater (biogenic and authigenic sediments) present similar chemical characteristics.

The study of the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio in lavas formed in subduction settings is able to bring additional information regarding the nature of recycled sediments, and more particularly the participation of authigenic materials in the genesis of these lavas since negative Ce anomalies are commonly measured in these samples. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ variations are always small given the long half-life of the parent isotope and its small abundance. Although the study of ^{138}La - ^{138}Ce systematics has been developed during the 80's, we propose here to reinvestigate its use as a potential tracer of recycled sediment with the new generation of mass spectrometers.

The Ce isotopic compositions are measured in oxide species on a thermal ionization mass spectrometer. The analytical precision defined on the same analytical session is about 40 ppm after correction of oxygen mass fractionation and considering the tailing effect of ^{140}Ce on lower masses. A large amount of data has been obtained on two artificial Ce standards (AMES and JMC-304), and on two rock standards (BCR-2 and BHVO-2).

Two intra-oceanic subduction zones with contrasting geodynamic settings have been studied: the Lesser Antilles and the Marianas. We have analyzed the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio on lavas, sediments drilled in front of the trenches, and MORB, in order to better characterize the nature of the sediments incorporated in the mantle wedge. A large Ce isotopic variability and correlation with Nd isotopes is observed for the Martinique lavas (Lesser Antilles). The origin of Ce anomalies of lavas cannot only be attributed to the participation of sediments at the source of the lavas. Marianas lavas present very similar Ce and Nd isotopic ratios. Binary solid-fluid mixing between the mantle wedge and sediments potentially subducted permits to assess the origin of the Ce anomalies to the participation of fluids coming from the partial melting of biosiliceous sediments (1.5% to 7%).

Key words: ^{138}La - ^{138}Ce ; intra-oceanic subduction; Sedimentary recycling; Ce negative anomaly; Light rare earth elements; Mass spectrometry.

Title : Application of the ^{138}La - ^{138}Ce isotopic system in intra-oceanic subduction zones : the Lesser Antilles and Mariana

Remerciements

Voilà, la fin la grande aventure de la thèse est proche. Il y a quelques années, je n'aurais jamais crû être capable d'en arriver là, et pourtant, me voilà en train d'écrire les remerciements de ma thèse. Beaucoup de personnes ont contribué à l'aboutissement de ce travail, et je souhaite les remercier profondément :

Mes premiers remerciements sont naturellement adressés à ma directrice, Maud Boyet. Merci de m'avoir donné l'opportunité de faire de la recherche et de travailler sur ce sujet. Merci d'avoir toujours été présente au cours de ces trois ans, de m'avoir accordée autant de disponibilité, et de m'avoir dirigée dans mes travaux de manière efficace, sans perdre espoir devant certaines de mes difficultés. J'ai beaucoup appris à tes côtés, Merci.

Je remercie Régis Doucelance, qui s'est intéressé et investi dans mon travail. Merci pour ta pédagogie et ta disponibilité, pour le temps passé à discuter mes résultats, et pour toute l'aide concernant la spectrométrie de masse et les modélisations.

Merci à Christian Pin de m'avoir accompagnée pour mes premiers pas en salle blanche.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de prendre le temps de juger mon travail.

Merci à tous les collaborateurs de cette thèse, Catherine Chauvel, Ivan Savov, Tim Elliot et Terry Plank pour nous avoir fourni des échantillons et pour les discussions précieuses sur les résultats.

Un grand merci à Delphine Auclair et Chantal Bosq pour leur aide au Triton et en salle blanche ainsi que pour toute leur gentillesse. Vous vous êtes toujours rendues disponibles et vous m'avez aidé autant que possible, merci !

Merci à Jean Luc Piro d'avoir pris soin du bon déroulement de mes analyses chimiques et de m'avoir guidé lors des mesures à l'ICP-MS.

Merci à Abdel-Mouhcine Gannoun de s'être toujours intéressé à l'avancement de mon travail, et à mon moral.

Merci à Mhammed Benbakkar d'avoir réussi à analyser les éléments majeurs sur le peu de poudre d'échantillon qu'il me restait.

Merci à Claire pour mon initiation au broyage de roche et pour ses bon gâteaux.

Merci à Cécile Sergère et Marie-Christine Auzolle pour leur gentillesse et pour m'avoir laisser venir piquer des bonbons dans leurs bureaux. Merci à Audrey Chazal, Socheata Sean et Chrystelle Ratail pour toute l'aide administrative. Merci à Marlène et Elianne d'avoir été aussi gentilles et de m'apporter les restes du thé de 10h.

Un grand merci à Charley pour les bonnes rigolades et pour m'avoir prêter son parking à voiture (ce qui m'a évité de tourner en rond autour du labo tous les matins).

Un grand grand merci à tous les thésards et post-docs du laboratoire. Sans tous ces échanges et cette bonne entente qu'il y a entre nous, la thèse aurait été beaucoup plus difficile à surmonter. Je garde de super souvenirs avec vous tous; la vie ensemble pendant les conférences, la vie au labo, les repas au rectorat, les randos, le ski, les soirées déguisées, les pots de thèses (déguisés aussi parce qu'on adore ça !!).

Une pensée aussi pour tous mes amis de licence et de master. C'était tellement chouette les études avec vous !

Merci à Angélie avec qui j'ai partagé toutes les différentes étapes. Merci pour tout ton soutien moral et surtout aussi pour avoir pris le temps de relire et corriger une grande partie de ma thèse. Ton efficacité et persévérance au travail m'impressionnera toujours !

Merci à Camille qui m'a motivé à candidater au Master 2 et à la thèse ! Je suis très heureuse et chanceuse d'avoir partagé toutes ces années et cet amitié avec toi et Gautier ici à Clermont. L'aventure continue...Love !

Merci aussi à Elodie, Baptiste D, Asmaa et Marion C, pour le soutien moral, l'aide et la motivation que vous avez pu m'apporter tout au long de cette thèse.

Pour terminer, je souhaite remercier de tout cœur ma famille, qui m'aide et me soutien depuis toujours : Lola, Laila, Françoise, Joël, Anne-Marie, Jean, Pépère, Mamie, Mamie Gigi et Sylvie. Merci Papa et Maman de m'avoir toujours soutenu dans mes choix, de m'encourager, de m'écouter et d'être autant présent.

Merci à Gaëtan d'avoir été si compréhensif durant ces derniers mois. La rédaction aurait été beaucoup plus difficile sans ta présence à mes côtés. Merci pour tout.

Table des matières

INTRODUCTION	1
1. La subduction à l'origine du recyclage sédimentaire	3
2. Les anomalies en Ce dans les sédiments et les laves d'arc	4
3. Effet des processus de fusion partielle, de cristallisation fractionnée et de variation de la fugacité d'oxygène sur la variabilité de l'anomalie en Ce	8
3.1 Définition de l'anomalie en Ce	8
3.2 Fusion partielle	9
3.3 Cristallisation fractionnée	10
3.4 Fugacité d'oxygène	11
4. Objectifs scientifiques	11
5. Organisation du manuscrit de thèse	14
CHAPITRE I CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE	17
I.1 Généralités sur les processus de subduction	19
I.2 Le rôle des sédiments	21
I.2.1 Répartition des sédiments sur la lithosphère océanique	21
I.2.2 Hétérogénéité des sédiments	22
I.2.3 Implication des sédiments dans le recyclage	25
I.2.3.a La déshydratation du slab	25
I.2.3.b Conditions de pression et de température dans les zones étudiées : Petites Antilles et Mariannes.	26
CHAPITRE II METHODES ANALYTIQUES : techniques de séparations chimiques et analyses spectrométriques	29
II.1 Introduction	31
II.2 Séparation des éléments chimiques sur résines échangeuses d'ions	31
II.2.1 Attaque des échantillons	32
II.2.2 Séparation des Terres Rares	33
II.2.3. Séparation Nd-Pr-Ce	35
II.2.4. Purification de la fraction Ce	37
II.2.5. Blancs de chimie	39
II.2.6. Rendement	40
II.3. Analyses spectrométriques	40
II.3.1. Thermo-ionisation	40
II.3.2. La dynamique isotopique du Cérium	41
II.3.3. Tests d'émission du Cérium : CeO vs Ce ⁺	42
II.3.4. Configuration de cages utilisées pour la mesure CeO	43
II.3.5. Correction du fractionnement de masse	46
II.3.6. Correction du fractionnement de l'oxygène	47
II.3.7. Correction de l'effet de queue de pic du ¹⁴⁰ Ce (tailing)	48
II.3.8. Résultats des standards artificiels et standards de roches	52
II.3.8.a. Standard artificiel AMES	52
II.3.8.b. Standard artificiel JMC-304	54
II.3.8.c. Standards de roche : BCR-2 et BHVO-2	56
II.3.8.d. Standard artificiel de Nd : JNdi	58
II.3.9 ; Calcul d'incertitude	58
II.4 Perspectives analytiques	59
CHAPITRE III L'ARC DES PETITES ANTILLES	61
III.1. Contexte général	63
III.2. Les sédiments du site DSDP 144	67

III.2.1. Sites de forage.....	67
III.2.2. Nature des sédiments	68
III.3. Géochimie des laves de l'arc des Petites Antilles.....	74
III.4. « Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles » Article publié dans <i>Géochimica et Cosmochimica Acta</i>	77
III.5. Discussion complémentaire	99
III.5.1. Les anomalies en Ce des laves de la Martinique	99
III.5.2. Proportions sédimentaires déterminées par les mélanges binaires solides-fluides en ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} et modélisation des anomalies en Ce des laves	101
III.6. Conclusion	106

CHAPITRE IV L'ARC DES MARIANNES..... 109

IV.1. Contexte Géologique.....	111
IV.1.1. Introduction	111
IV.1.2. Chronologie du système IBM.....	113
IV.1.3. L'arc des Mariannes	115
IV.2. Présentation et caractérisation des échantillons	117
IV.2.1. Les laves	118
IV.2.2. Le bassin d'arrière arc	120
IV.2.3. Les sédiments	123
IV.2.4. Les MORB.....	126
IV.3. Résultats isotopiques en Cérium et Néodyme	129
IV.3.1. Les laves	131
IV.3.2. Les sédiments	131
IV.3.3. Les MORB.....	133
IV.3.4. Les échantillons des bassins de l'arc IBM	135
IV.4. Source et origine des anomalies négatives en Ce des laves par une étude combinée des isotopes du Ce et du Nd	136
IV.4.1. Mélanges binaires solide-solide (ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd})	136
IV.4.1.a. Détermination du pôle mantellique.....	136
IV.4.1.b. Les pôles enrichis	137
IV.4.2. Mélanges isotopiques binaires solide-fluide (ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd}).....	138
IV.4.2.a. Fusion partielle de sédiments à l'origine des laves d'arc	138
IV.4.2.b. Application de la fusion partielle des sédiments aux laves des Mariannes	140
IV.4.2.c. Modélisations	141
IV.4.3. Couplage des données isotopiques avec l'anomalie en Ce : modélisation des anomalies	142
IV.4.3.a. Modélisation de l'anomalie en Ce	144
IV.5. Conclusion	147

SYNTHÈSE ET CONCLUSION..... 149

1. Comparaison des arcs	152
2. Discussion des pôles.....	155
1. Origine des anomalies en Ce.....	157
2. Perspectives	158

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 161

ANNEXE A Chapitre II..... 175

ANNEXE B Chapitre IV..... 179

ANNEXE C « What coupled cerium and neodymium tell us about the deep source of oceanic carbonatites » Article publié dans EPSL..... 195

INTRODUCTION

1. La subduction à l'origine du recyclage sédimentaire

L'objectif de cette étude était de développer les analyses isotopiques du Ce pour étudier le système ^{138}La - ^{138}Ce et son apport potentiel à une meilleure caractérisation de la participation de matériel sédimentaire dans la genèse du volcanisme en contexte de subduction. Nous avons choisi deux arcs intra-océanique ayant des contextes géodynamiques très différents : les Petites Antilles et les Mariannes. De très forts fractionnements La/Ce sont observés dans les milieux supergènes dus au comportement particulier du cérium, c'est à dire la présence de Ce^{4+} alors que les terres rares voisines sont présentes sous forme trivalente. Ce système isotopique reste très peu étudié par rapports aux systèmes de longue-vies comme Sm-Nd et Lu-Hf. Premièrement les variations isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont très faibles (demie vie très longue de 292.5 Ga et abondance de l'isotope père très petite de 0.09%) rendant son utilisation difficile. Enfin des mesures de haute précision sont difficiles de part les fortes variations des abondances des isotopes du cérium.

Une des principales conséquences de la subduction de croûte océanique dans l'asthénosphère est la production de magma. Cette dernière s'exprime en surface à travers le volcanisme d'arc, qui se met en place sur la plaque chevauchante. Les roches volcaniques d'arc montrent des compositions chimiques distinctes de celles des basaltes de dorsales médio-océaniques (Mid Oceanic Ridge Basalt - MORB) et d'îles océaniques (Ocean Island Basalt - OIB). Les magmas d'arc sont notamment caractérisés par un enrichissement des éléments à fort rayon ionique (les LILE - Large Ion Lithophile Elements : K, Cs, Rb, Ba, Sr, Pb) par rapport aux éléments d'incompatibilité similaire à ceux-ci (La, Eu, Y, U) lors de la fusion partielle du manteau. Ils sont également appauvris, par rapport aux MORB, en HFSE (High Field Strength Elements : Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), des éléments généralement incompatibles lors des processus magmatiques. Les rapports LILE/HFSE et LILE/REE (REE : Rare Earth Elements ; éléments incompatibles du groupe des lanthanides) élevés des magmas d'arc suggèrent que l'enrichissement en LILE provient de fluides* issus du slab (croûte océanique altérée + sédiments subduits), et non des processus de fusion partielle (Tatsumi et al., 1986).

* Au cours de ce travail, nous utiliserons le terme « fluide » par opposition à « solide ». Ce terme regroupe ici les fluides aqueux issus de la déshydratation, les liquides hydratés et silicatés, ainsi que les fluides supercritiques. Lorsque c'est possible, des précisions seront données sur la nature du fluide.

Les compositions isotopiques des laves d'arc (Sr, Nd, Pb, Hf et Be) sont distinctes de celles du manteau appauvri, source des MORB. De nombreuses études associent ces différences isotopiques à un apport de matériel continental dans la source des laves (Kay et al., 1978; White et Patchett, 1984; White et Dupré, 1986; Davidson, 1987; Sigmarsson et al., 1990; Plank et Langmuir, 1993; Elliott et al., 1997; Chauvel et al., 2009). Cet apport résulte de la subduction de sédiments, qui peuvent avoir des compositions très différentes en fonction de leur origine/provenance. Les sédiments continentaux (et océaniques) sont enrichis en éléments traces, et un apport en faibles proportions de ces derniers dans le manteau appauvri peut expliquer les compositions chimiques mesurées dans les laves d'arc (Plank et Langmuir, 1998). La caractérisation chimique et isotopique des sédiments à l'aplomb des zones de subduction est donc très importante si l'on désire contraindre l'origine des laves d'arc.

2. Les anomalies en Ce dans les sédiments et les laves d'arc

Plank et Langmuir (1998) ont caractérisé les piles sédimentaires en amont de la plus grande partie des zones de subduction. Il apparaît qu'un nombre important de ces piles porte des anomalies négatives en Ce, c'est à dire un déficit en Ce par rapport aux terres rares (REE) voisines de même comportement chimique (*figure 1*). De telles anomalies sont dues au comportement particulier du Ce dans les milieux supergènes (proche de la surface), comme l'eau de mer. Dans ceux-ci, au lieu d'être présent sous forme trivalente (Ce^{3+}) comme les autres REE, le Ce s'oxyde sous forme quadrivalente (Ce^{4+}). Le temps de résidence du Ce^{4+} est beaucoup plus court que celui des terres rares trivalentes. Ainsi l'eau de mer est caractérisée par une forte anomalie négative en Ce (*figures 2 et 3*). Les sédiments à faible taux de sédimentation, les argiles authigènes, les dépôts hydrothermaux, ainsi que certains débris de poissons montrent des anomalies en Ce négatives, comme l'eau de mer (*figure 2*). Au contraire certains nodules de Fe-Mn sont porteurs d'une anomalie positive en Ce (Amakawa et al., 1991; Bau et al., 2014).

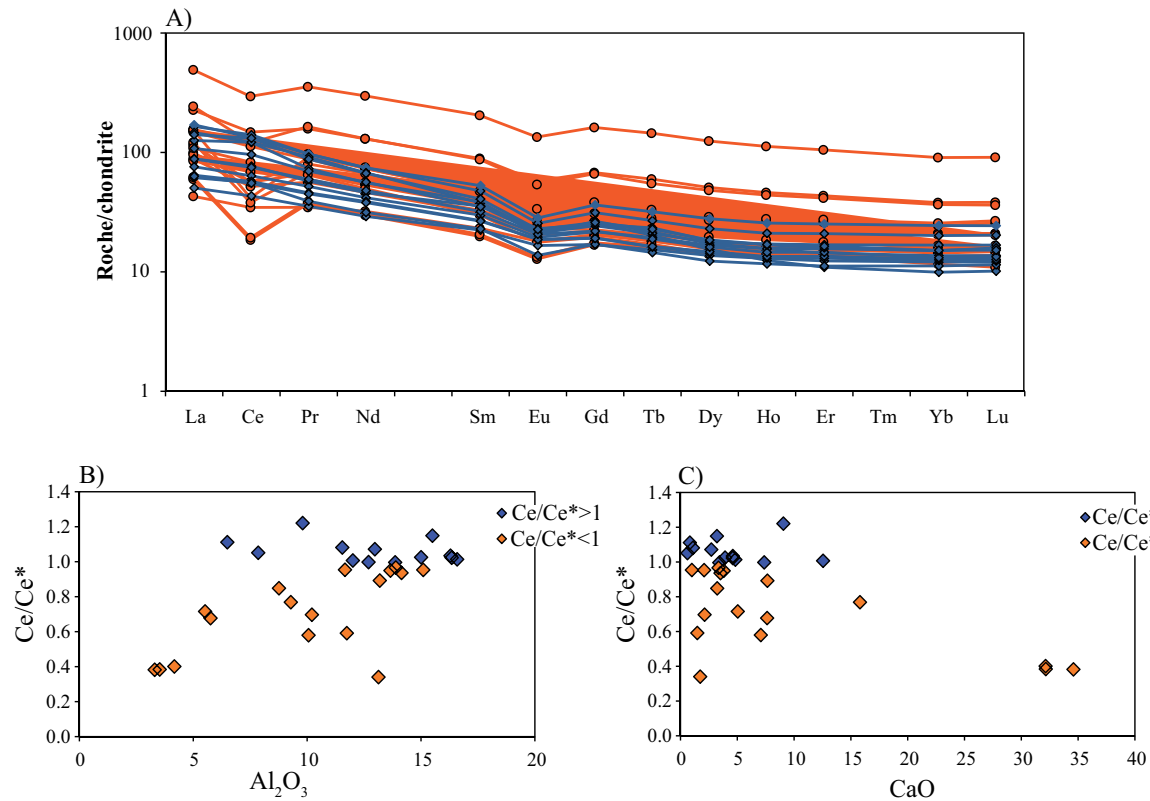


Figure 1: A) Spectres de REE moyens dans les piles sédimentaires échantillonnées en amont des différentes fosses de subduction (Plank, 2014). Les concentrations sont normalisées aux chondrites (McDonough et Sun, 1995) En bleu sont reportées les piles ayant des anomalies en Ce supérieures ou égales à 1 : Nouvelle Zélande, est de la Sonde, Java, Makran, Nankai, Kurile, Kamchatka, Aléoutiennes, Chili 35°, Chili 40°, Chili 45°, Sandwich et Antilles nord. En orange sont reportées les piles ayant des anomalies en Ce inférieure à 1 : Kermadec, Tonga, Vanuatu, Sumatra, Andaman, Philippines, Ryuku, Mariannes, Izu-Bonin, Japon, Alaska, Cascades, Mexique, Amérique centrale, Colombie, Pérou, Antilles sud. Sur les compositions totales des 30 piles sédimentaires, 17 d'entre elles (57%) ont des anomalies en Ce inférieures à 1, tandis que les 13 autres (43%), ont des anomalies en Ce supérieures ou égales à 1. B) Ce/Ce* en fonction de Al₂O₃ et CaO (C) pour les piles sédimentaires de l'avant arc des différentes fosses de subduction (Plank, 2014).

Les anomalies en Ce des différentes piles sédimentaires sont reportées en fonction de leurs teneurs moyennes en Al₂O₃ et de CaO (figures I-B et I-C). Bien que les corrélations soient assez faibles, on peut noter que les piles ayant les anomalies en Ce les plus faibles (Amérique centrale, Colombie et Pérou) sont celles qui sont les plus pauvres en Al₂O₃ (matériel détritique) et les plus concentrées en CaO (carbonates). Cette relation, toutefois, n'est pas systématique, et le calcul moyen de la pile « gomme » probablement un peu l'origine de l'anomalie en Ce.

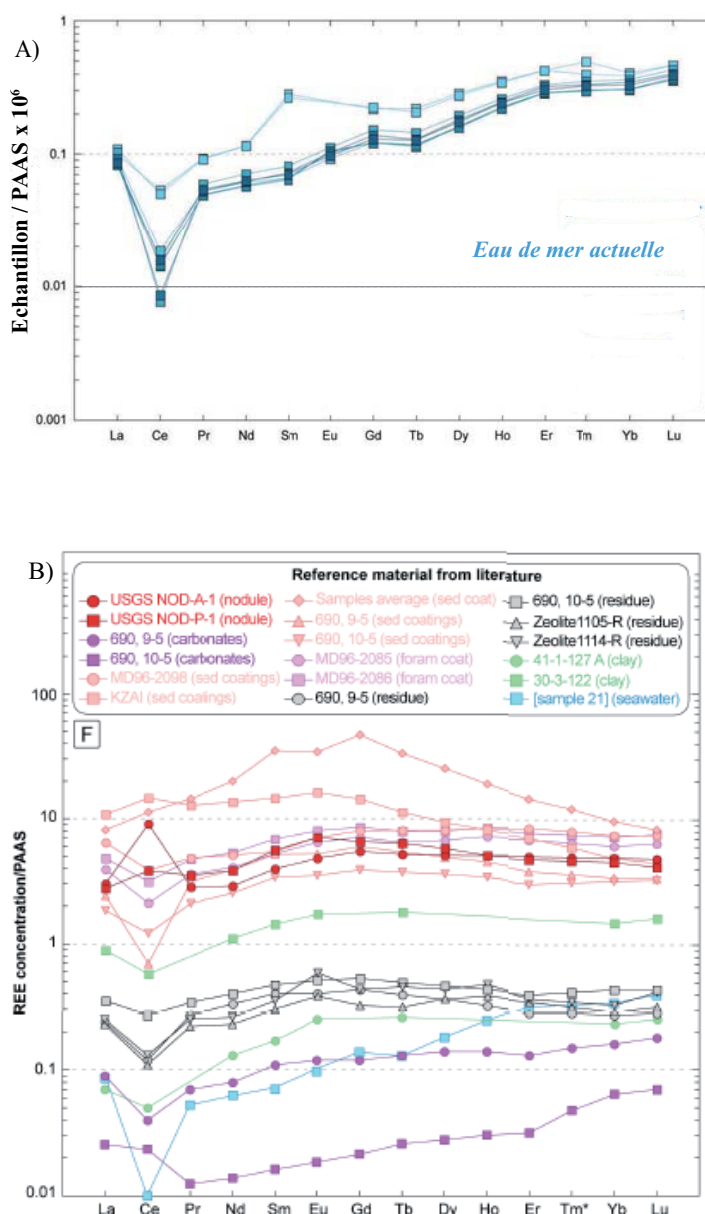


Figure 2 : A) Spectres de REE dans l'eau de mer. Les concentrations sont normalisées au PAAS (« Post-Archaen Australian Shale » ; Taylor et McLennan, 1985). Figure extraite de Moiroud, (2014). B) Spectres des REE dans différents types de matériels océaniques : nodules de Fe-Mn, carbonates, foraminifères, sédiments oxydés, argiles et eau de mer. Figure extraite de Moiroud et al. (2015).

A noter, les anomalies en Ce observées dans les matériels en lien avec l'eau de mer ne résultent pas d'un effet de normalisation, ici au PAAS ; elles sont également présentes lorsqu'on normalise aux chondrites (figure 3).

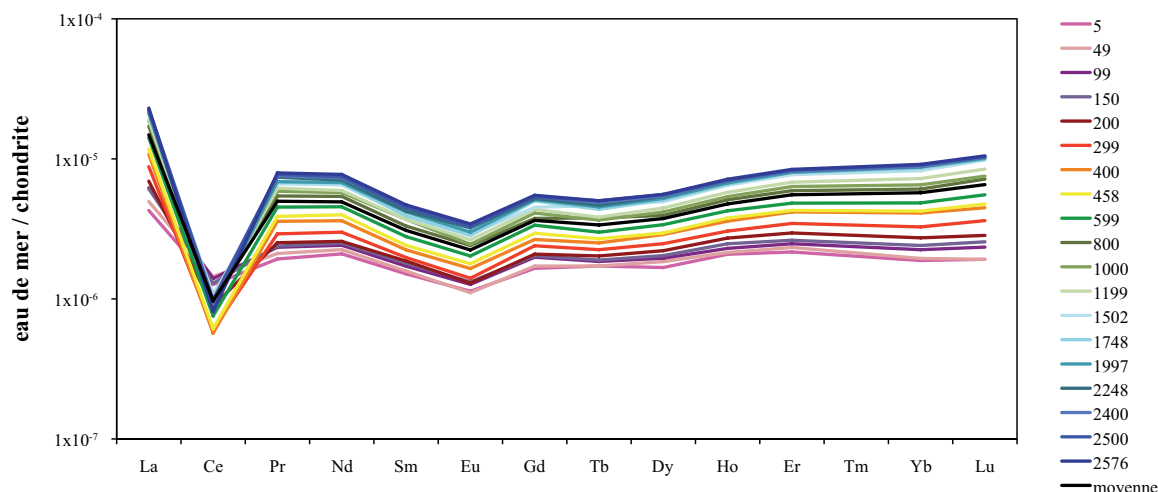


Figure 3 : Spectres de REE de différents échantillons d'eau de mer provenant du Pacifique nord, au large du Japon, normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995). Chaque spectre correspond à une profondeur d'eau (en m, voir légende). D'après Alibo et Nozaki (1999).

Des anomalies négatives en Ce ont également été observées dans certaines laves d'arc (Gill, 1970; Jakes et Gill, 1970; Ewart et al., 1973; Dixon et Batiza, 1979; White et Patchett, 1984; Carr et al., 1990), notamment dans les arcs des Mariannes, de Nouvelle-Bretagne ou encore des Petites Antilles (*figure 4*). Les anomalies en cérium peuvent avoir plusieurs origines : 1) elles ont été attribuées à un apport sédimentaire à la source des laves par certains

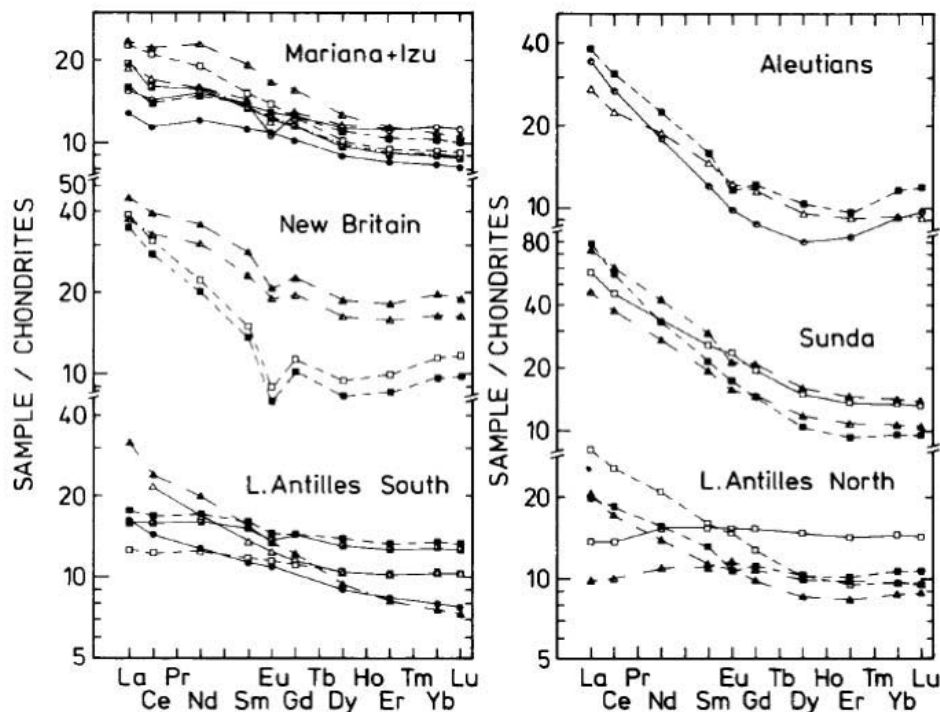


Figure 4 : Spectres REE de différentes laves d'arcs normalisées aux chondrites. D'après (White et Patchett, 1984).

auteurs (Dixon et Batiza, 1979; Elliott et al., 1997) ; 2) ou elles peuvent refléter des processus d'altération de surface. Par exemple, l'anomalie négative en Ce des basaltes de Polynésie Française est associée à la précipitation de phosphates riches en REE et Y (Cotten et al., 1995).

3. Effet des processus de fusion partielle, de cristallisation fractionnée et de variation de la fugacité d'oxygène sur la variabilité de l'anomalie en Ce.

3.1 Définition de l'anomalie en Ce

Le rapport Ce/Ce^* quantifie l'anomalie en Ce des échantillons ; il correspond au rapport de la concentration de Ce, normalisée aux chondrites (Ce_N) que divise la valeur de l'interpolation linéaire entre les REE qui encadrent le Ce (La_N et Pr_N) :

$$Ce/Ce^* = \frac{Ce_N}{\frac{1}{2}La_N + \frac{1}{2}Pr_N} \quad (1)$$

Certains auteurs (par ex, Hole et al., 1984), toutefois, utilisent une interpolation polynomiale entre le La et le Nd: $Ce/Ce^* = Ce_N \times [(Nd_N/La_N)^{-1/3} / La_N]$. Ceci permet notamment de calculer l'anomalie en Ce quand les mesures de concentrations de Pr ne sont pas disponibles dans la littérature. Dans ce dernier cas, il convient aussi d'écrire l'équation (1) comme suit:

$$Ce/Ce^* = \frac{Ce_N}{\frac{2}{3}La_N + \frac{1}{3}Nd_N} \quad (2)$$

Ces différentes formulations ont été testées sur les échantillons étudiés au cours de ce travail. Un écart maximal de 0.01 est observé sur le rapport Ce/Ce^* , ce qui n'est pas significatif au regard des variations mesurées entre les différents échantillons. Par ailleurs, cela signifie que nos données peuvent être comparées avec celles de la littérature, même quand le Pr n'a pas été mesuré.

Afin de comprendre l'origine de la variabilité de l'anomalie en Ce dans les laves d'arc, et plus particulièrement de tester l'origine sédimentaire, il convient de quantifier l'influence des processus magmatiques tels que la fusion partielle et la cristallisation fractionnée sur cette dernière.

3.2 Fusion partielle

La variation du rapport Ce/Ce^* en fonction du taux de fusion partielle a été calculée en utilisant un modèle de fusion partielle à l'équilibre (batch melting) et en considérant deux types de source mantellique: d'une part une péridotite à grenat, et d'autre part une péridotite à grenat hydratée. Dans la premier cas, la composition initiale en REE correspond à celle du manteau supérieur appauvri (DM, valeurs de Salters et Stracke, 2004). Dans le second, on considère le mélange, dans les proportions 95:5, entre DM et des fluides issus de la déshydratation/fusion partielle du GLOSS-II (valeurs de Plank, 2014). Quel que soit le modèle de source, les coefficients de partage utilisés sont ceux compilés par Rollinson, (1993) pour une péridotite à grenat ($D_{La} = 0.015$; $D_{Ce} = 0.019$; $D_{Nd} = 0.038$; *Table 4.14*) sauf pour le Pr ($D_{Pr} = 0.026$, déterminé à partir des K_{DPr} de (McKenzie et O'Nions, 1991; Dunn et Sen, 1994; Bindeman et Davis, 2000)).

Les résultats sont présentés sur la *figure 5*. Nos calculs montrent que l'effet de la fusion partielle sur l'anomalie en Ce est limité, avec une variation maximale ($\Delta Ce/Ce^*$) comprise entre 0.040 et 0.046 en fonction de la source considérée.

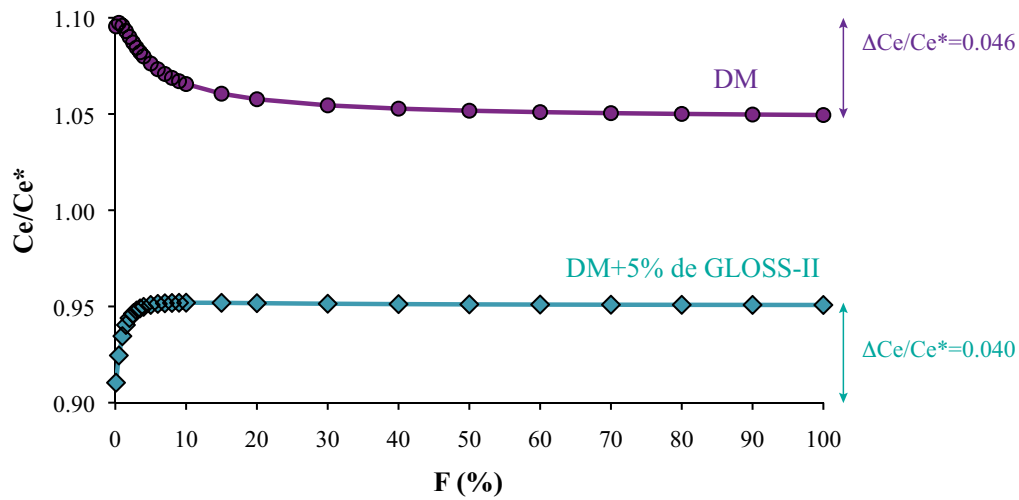


Figure 5 : Evolution de l'anomalie en Ce avec la fusion partielle. Nous avons considéré la fusion partielle à l'équilibre, dans les conditions d'une péridotite à grenat, du manteau appauvri (DM- courbe violette) et du DM métagénéré par 5% de fluides issus du GLOSS-II (DM+5%-courbe bleue). Les coefficients de partage utilisés pour déterminer la composition du manteau enrichi par les fluides provenant du GLOSS-II sont ceux déterminés par Johnson et Plank (1999) pour des conditions de 800°C et 2 GPa. F : taux de fusion partielle en %.

3.3 Cristallisation fractionnée

L'effet de la cristallisation fractionnée sur l'anomalie en Ce est déterminé pour différents assemblages de minéraux qui cristallisent. Les coefficients de partage ($K_D^{\text{mineral/melt}}$) utilisés proviennent de la compilation établie par Rollinson (1993), et la composition initiale du magma (teneurs en REE) qui cristallise est identique à celle obtenue par 3.5% de fusion partielle d'une péridotite à grenat, métasomatisée, de composition initiale DM/GLOSS-II (voir § 3.2.). Les résultats de ces différentes modélisations sont présentés sur la *figure 6*.

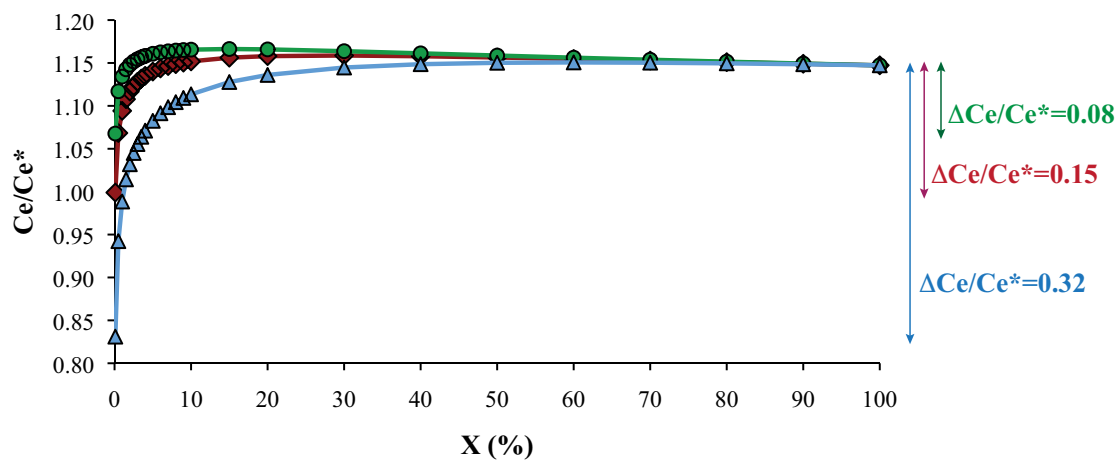


Figure 6 : Variation de l'anomalie en Ce en fonction du taux de cristallisation fractionnée (X). Le magma qui cristallise est celui obtenu pour 3.5% de fusion partielle d'un manteau métasomatisé par des fluides issus de sédiments de type GLOSS-II. Chaque courbe correspond à un assemblage minéralogique différent qui cristallise : courbe rouge = 50% de plagioclase, 35% d'hornblende, 10% d'orthopyroxène et 5% de clinopyroxène ; courbe verte = 50% de plagioclase, 30% d'hornblende, 10% d'orthopyroxène, 5% de clinopyroxène et 5% de grenat ; courbe bleue = 45% de plagioclase, 45% d'hornblende, 7% d'orthopyroxène et 3% de clinopyroxène. Ces différents assemblages sont ceux discutés par Labanieh et al. (2012) dans le cas des andésites de la Martinique.

L'effet de la cristallisation fractionnée sur la valeur de l'anomalie en Ce est plus important et plus variable que celui produit par la fusion partielle. La valeur maximale du $\Delta\text{Ce}/\text{Ce}^*$ obtenue est égale à 0.32 ; la cristallisation fractionnée pourrait donc, à elle seule, expliquer la gamme d'anomalies en Ce mesurées dans les échantillons de certains arcs. Les résultats présentés ici sont cependant très dépendants des valeurs de $K_D^{\text{minéraux/roche}}$ utilisées, ainsi que des modes des minéraux qui cristallisent. Il conviendra de vérifier l'influence de la cristallisation fractionnée sur la composition des roches étudiées dans les chapitres dédiés à nos deux cas d'études (Antilles et Mariannes).

3.4 Fugacité d'oxygène

Deux études récentes se sont intéressées à l'influence de la fugacité d'oxygène sur la valence du Ce (Burnham et Berry, 2014; Smythe et Brenan, 2015). Elles soulignent que l'origine de l'anomalie en Ce pourrait être liée au comportement particulier de cet élément dans les liquides oxydés, produits par la déshydratation du slab. Toutefois, la présence de Ce^{4+} dans les systèmes naturels n'est pas en mesure d'affecter le spectre de REE, car de l'ordre de 1% au maximum de Ce^{4+} est présent dans ceux-ci (Smythe et Brenan, 2015). De plus, dans un fluide contenant du Fe^{2+} , le Ce^{4+} n'est pas préservé à cause de la réaction $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Par conséquent, la fugacité d'oxygène, la pression et la température n'ont que peu d'effet sur ce changement de valence (Burnham et Berry, 2014).

4. Objectifs scientifiques

Sachant que certains sédiments marins ont des anomalies négatives en Ce marquées, et qu'une partie du matériel sédimentaire subduit participe à la source des laves d'arc, la question de savoir si les anomalies en Ce des laves sont héritées ou non de l'apport sédimentaire se pose alors. Les effets de la fusion partielle et de la fugacité d'oxygène sur l'anomalie en Ce sont limités. L'effet de la cristallisation fractionnée, quant à lui, est plus délicat à déterminer.

Afin de mieux comprendre la présence d'anomalies en Ce dans certaines laves d'arc et sa relation potentielle avec le matériel rentrant en subduction, nous avons étudié le système ^{138}La - ^{138}Ce . Bien que ce système soit caractérisé par une demi-vie très longue ($T_{1/2}=292.5$ Ga), les forts fractionnements La/Ce observés dans les milieux surpergènes vont permettre le développement de signatures isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ très contrastées comme illustré en *figure 7* pour l'eau de mer ou des réservoirs sédimentaires portant cette même signature. La mesure de ce système isotopique a été développée dans les années 1980 (Tanaka et Masuda, 1982; Shimizu et al., 1984; Dickin, 1987; Tanaka et al., 1987) mais il reste à ce jour très peu étudié. Ceci s'explique par des variations isotopiques qui restent faibles et par des difficultés analytiques importantes pour mesurer précisément le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$.

La *figure 8* illustre l'évolution des rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ pour des réservoirs terrestres. Des variations significatives sont visibles pour des âges moyens de lithosphères subduites (~ 100 Ma).

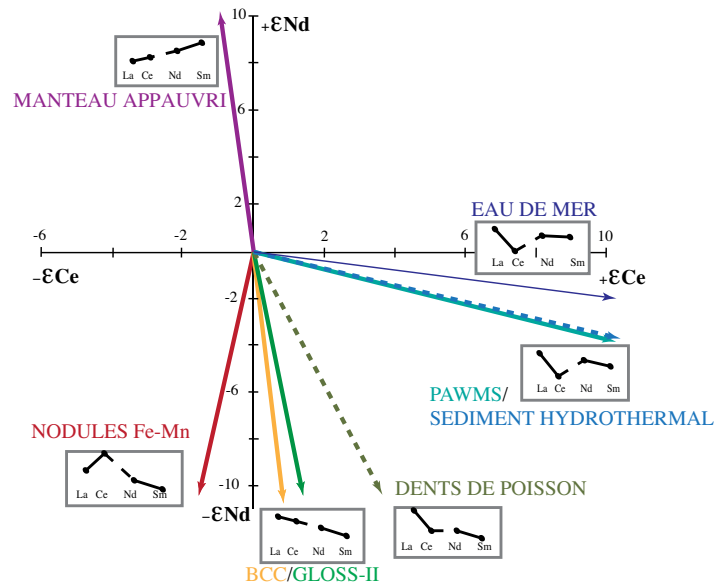


Figure 7 : Diagramme schématique ϵ_{Nd} - ϵ_{Ce} d'évolution des spectres de LREE dans le temps pour différents réservoirs. Les ϵ_{Ce} représentent la déviation pour 10000 du rapport isotopique par rapport à celui des chondrites ($\epsilon_{Ce} = [({}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{réservoir}}/({}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$). Il est calculé en prenant $({}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (Shimizu et al., 1984; Makishima et Masuda, 1993; Bellot et al., 2015) et $({}^{138}\text{La}/{}^{142}\text{La})_{\text{CHUR}} = 0.00306$ (Makishima et Masuda, 1993). Les ϵ_{Nd} sont calculés en prenant la valeur CHUR publiée par Bouvier et al. (2008): $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512630$ et $({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1960$. Les références et les rapports chimiques de chaque réservoirs sont les suivantes : Manteau appauvri (DMM, Salters et Stracke, 2004) $\text{La/Ce} = 0.329$ et $\text{Sm/Nd} = 0.379$; Nodules Fe-Mn provenant des sites CHAIN-75-5 et AT-II-78-15 (Amakawa et al., 1991) $\text{La/Ce} = 0.228$ et $\text{Sm/Nd} = 0.215$; GLOBal Subducting Sediment GLOSS-II (Plank, 2014) $\text{La/Ce} = 0.505$ et $\text{Sm/Nd} = 0.217$; Bulk Continental Crust (BCC, (Rudnick et Gao, 2004) $\text{La/Ce} = 0.465$ et $\text{Sm/Nd} = 0.195$; eau de mer (Alibo et Nozaki, 1999) $\text{La/Ce} = 5.93$ et $\text{Sm/Nd} = 0.203$; Pacific Authigenic Weighted Mean Sediment (PAWMS, Hole et al., 1984) $\text{La/Ce} = 2.69$ et $\text{Sm/Nd} = 0.228$; et des sédiments hydrothermaux provenant du site 596A (Plank et Langmuir, 1998) $\text{La/Ce} = 3.51$ et $\text{Sm/Nd} = 0.200$.

L'objectif premier de cette thèse a été de développer la mesure isotopique du rapport ${}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce}$ sur spectromètre de masse à thermo ionisation (TIMS) au Laboratoire Magmas et Volcans. Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à deux arcs intra-océaniques présentant des caractéristiques contrastées concernant les compositions isotopiques des laves, la géométrie et l'âge de la plaque plongeante, ainsi que la nature de l'apport sédimentaire. Il s'agit de l'arc des Petites Antilles et celui des Mariannes. Enfin nous nous sommes placés dans ces deux cas d'études car ils impliquent la subduction d'une lithosphère ancienne dont les sédiments en surface ont été échantillonnés lors de plusieurs missions ODP. Pour de tels âges, des signatures isotopiques en Ce contrastées sont susceptibles de se développer (figure 8). Ainsi nous avons obtenu pour analyse, des échantillons de laves et de sédiments collectés en domaine avant-arc dans les deux contextes géodynamiques étudiés. L'objectif est donc de déterminer si le rapport isotopique ${}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce}$ combiné au ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ des laves permet de tracer leurs composants à la source, et plus

particulièrement, la participation de sédiments authigènes, montrant une signature d'eau de mer avec une anomalie négative en Ce. Dans la continuité des études isotopiques, la question de l'origine de l'anomalie en Ce des laves de ces deux arcs est abordée.

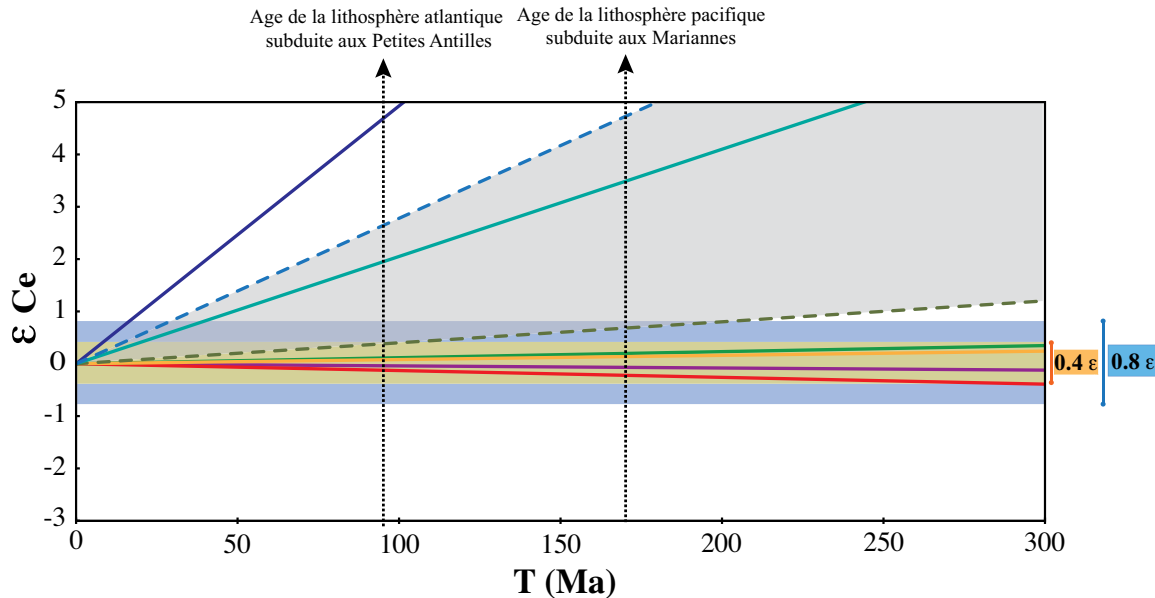


Figure 8 : Evolution dans le temps des ϵ_{Ce} pour différents réservoirs et environnements surpergènes terrestres. La pente de chaque ligne d'évolution est déterminée par le facteur d'enrichissement $f(\text{La/Ce})$; $([\text{La/Ce}]_{\text{réservoir}}/[\text{La/Ce}]_{\text{CHUR}} - 1)$, avec $[\text{La/Ce}]_{\text{CHUR}} = 0.375$, (Anders et Grevesse, 1989). Les réservoirs et leurs $f(\text{La/Ce})$ sont les suivants : Depleted MORB Mantle (DMM, Salters et Stracke, 2004): -0.22; Nodules Fe-Mn provenant des sites CHAIN-75-5 et AT-II-78-15 (Amakawa et al., 1991) : -0.41; GLObal Subducting Sediment GLOSS-II (Plank, 2014) : 0.30; Bulk Continental Crust (BCC, (Rudnick et Gao, 2004): 0.20; eau de mer (Alibo et Nozaki, 1999) : 14.25; dents de poissons (Picard et al., 2002): 0.86; Pacific Authigenic Weighted Mean Sediment (PAWMS, Hole et al., 1984): 5.91; et des sédiments hydrothermaux provenant du site 596A (Plank et Langmuir, 1998): 8.02. Le champ gris représente l'évolution isotopiques du Ce dans le temps pour plusieurs type de sédiments océaniques ayant des La/Ce élevés. Leur $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ peut développer des variations supérieures à la précision de 0.4ϵ , obtenus au cours de ce travail, en quelques dizaines de million d'années. Les âges des lithosphères Atlantique et Pacifique subduites aux Petites Antilles et aux Mariannes sont représentés. A ces âges là (95 Ma et 170 Ma), les variations de l' ϵ_{Ce} sont supérieures à notre précision d'analyse qui est de 0.4ϵ . Le 0.8ϵ représente les précisions des études faites sur les isotopes du Ce dans les années 80 (Tanaka et Masuda, 1982; Makishima et Nakamura, 1991; Makishima et al., 1993; Makishima et Masuda, 1993).

Plus largement, l'étude du rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ est intéressante vis-à-vis de la problématique du recyclage sédimentaire. Ainsi, un projet parallèle à cette thèse, mené par Régis Doucelance, s'est intéressé au recyclage des carbonates dans le manteau comme source du carbone des carbonatites océaniques. Les rapports isotopiques de Ce mesurés dans les échantillons des archipels du Cap Vert et des Canaries, ainsi que dans ceux de Tamazert au Maroc, sont en accord avec une telle origine. Le détail des résultats de cette étude, présentée dans la revue « *Earth and Planetary Science Letters* », ne sera pas discuté dans ce manuscrit mais l'article est placé en annexe.

5. Organisation du manuscrit de thèse

Le *chapitre I* du manuscrit est consacré au contexte général de l'étude. Un résumé des différents processus de subduction, et plus particulièrement de la répartition des sédiments potentiellement subduits dans ces zones de recyclage est présenté. Puis, nous nous intéressons aux conditions de pression et de température dans le coin mantellique des zones de subduction étudiées ici, les Petites Antilles et les Mariannes. L'étude du recyclage sédimentaire nécessite en effet de connaître le comportement des sédiments lorsqu'ils sont subduits, et la nature des différents fluides provenant du slab, qui métasomatisent le coin de manteau et permettent sa fusion partielle.

Le *chapitre II* détaille l'ensemble du processus chimique et analytique réalisé afin d'obtenir les mesures isotopiques du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$. Les descriptions des séparations chimiques sont données, puis les mesures isotopiques du Ce étant peu répandues, les analyses réalisées sur TIMS, ainsi que toutes les corrections nécessaires à l'obtention des rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ (queue de pic, fractionnement de masse et fractionnement de l'oxygène) sont détaillées. Une grande base de données concernant les standards artificiels de Ce AMES et JMC-304 et des standards de roches (BCR-2 et BHVO-2) est présentée.

Le *chapitre III* est consacré à l'étude des isotopes du Ce dans le cas de l'arc des Petites Antilles. L'apport sédimentaire dans cet arc a été étudié et déterminé comme étant principalement d'origine terrigène. L'application des isotopes du Ce dans ce contexte, nous permet de chercher l'existence d'un apport plus authigène et/ou biogène, non visible avec d'autres systèmes isotopiques. Ce chapitre est constitué d'un article publié dans la revue « *Geochimica et Cosmochimica Acta* ». Une discussion complémentaire, concernant l'origine des anomalies en Ce dans les laves de la Martinique, est également proposée.

Enfin, le *chapitre IV*, présente les résultats obtenus sur l'arc des Mariannes. Les compositions isotopiques en Pb, Nd et Sr des échantillons de cet arc sont très homogènes en comparaison à celles mesurées dans l'arc des Antilles. Par ailleurs, les sédiments du front de l'arc ont des compositions différentes de ceux des Antilles, car l'arc des Mariannes est relativement isolé d'un apport continental. L'étude couplée des isotopes du Ce et du Nd vise à comprendre l'origine de l'anomalie en Ce négative et relativement homogène qui est mesurée dans les laves des Mariannes. Dans le cadre de cette étude, des boninites, des basaltes

d'arrière arc, des boues de serpentinite, et des basaltes du plancher océanique de la plaque Philippine, tous provenant de l'ensemble Izu-Bonin-Mariannes, ont été analysés en complément des laves et des sédiments. Leurs résultats sont présentés en annexe de ce chapitre mais ne seront pas discutés ici car ils n'apportent pas d'éléments pertinents au regard de la problématique de ce travail.

<p>CHAPITRE I CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE</p>

I.1 Généralités sur les processus de subduction

Lorsque la lithosphère océanique est jeune, elle est encore chaude et sa densité ne permet pas une subduction spontanée. En revanche, elle peut être « forcée » à subduire sous l'action de contraintes tectoniques. Ce phénomène de subduction est associé à une forte sismicité et à des angles de subduction faibles. Un exemple de ce type de subduction est la marge active du Chili. Au contraire, une lithosphère vieille, qui aura eu le temps de refroidir, sera plus dense. La subduction se fait alors principalement sous l'effet du poids de la lithosphère, les contraintes tectoniques étant de moindre importance. Dans ce cas, la sismicité est plus faible et l'angle de plongée de la lithosphère plus grand. Ce deuxième type de subduction est représenté, par exemple, par la marge active des Mariannes (Uyeda et Kanamori, 1979).

La *figure I-1* indique les âges des lithosphères océaniques terrestres. La plaque pacifique montre une grande variabilité des âges, majoritairement est-ouest (0 à 170 Ma). La lithosphère pacifique présente cependant des instabilités thermique de plaque (TBI pour « Thermal Boundary Layer Instability ») qui réchauffe la lithosphère et refroidissent l'asthénosphère. Les parties les plus vieilles de la lithosphère sont anormalement rapides et chaudes, résultant d'un épisode de « re-chauffé » entre 70 et 100 Ma, probablement lié à une activité intraplaque de point chaud (Ritzwoller et al., 2004).

Plus la lithosphère océanique est vieille, plus l'océan est profond. La géométrie d'une subduction et la pente du slab sont contrôlées principalement par l'âge de la plaque plongeante, l'encrage du slab dans le manteau, son poids, ainsi que par les contraintes asthénosphériques et les flux mantelliques qui ajoutent des contraintes résistantes (Lallemand, 1999; Heuret et Lallemand, 2005).

La subduction peut entraîner la formation d'un bassin d'arrière arc, bien que cela ne soit pas systématique (Uyeda et Kanamori, 1979; *figure I-2*). Les marges actives du Pérou ou du Chili par exemple n'ont pas de bassin d'arrière arc. Dans certain cas, l'ouverture du bassin a cessé aujourd'hui, malgré une subduction toujours active, comme c'est le cas pour le bassin de la mer du Japon. Dans d'autres cas, comme les arcs des Mariannes et des Tonga, l'ouverture du bassin est encore active et contemporaine à la subduction (Karig, 1971). Enfin, l'ouverture des bassins d'arrière arc est principalement influencée par la vitesse relative de

déplacement de la lithosphère et peu par l'effet de « rollback » du slab (Heuret et Lallemand, 2005).

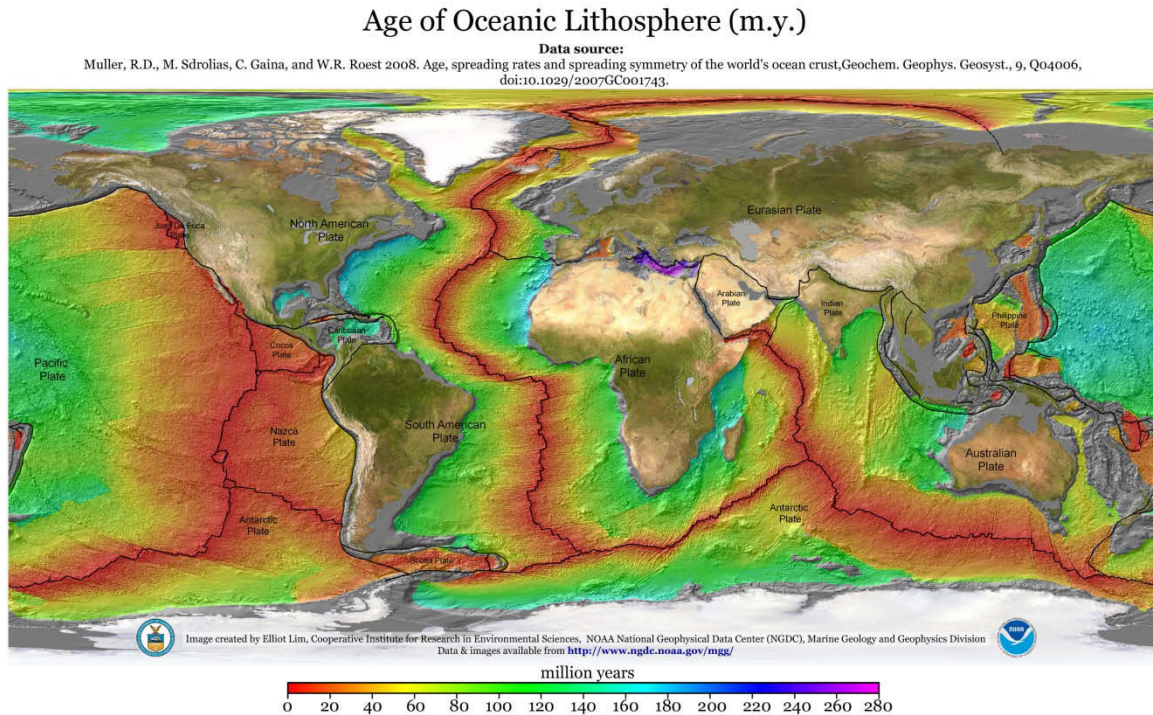


Figure I-1 : Distribution des âges de la lithosphère océanique (Source : www.ngdc.noaa.gov)

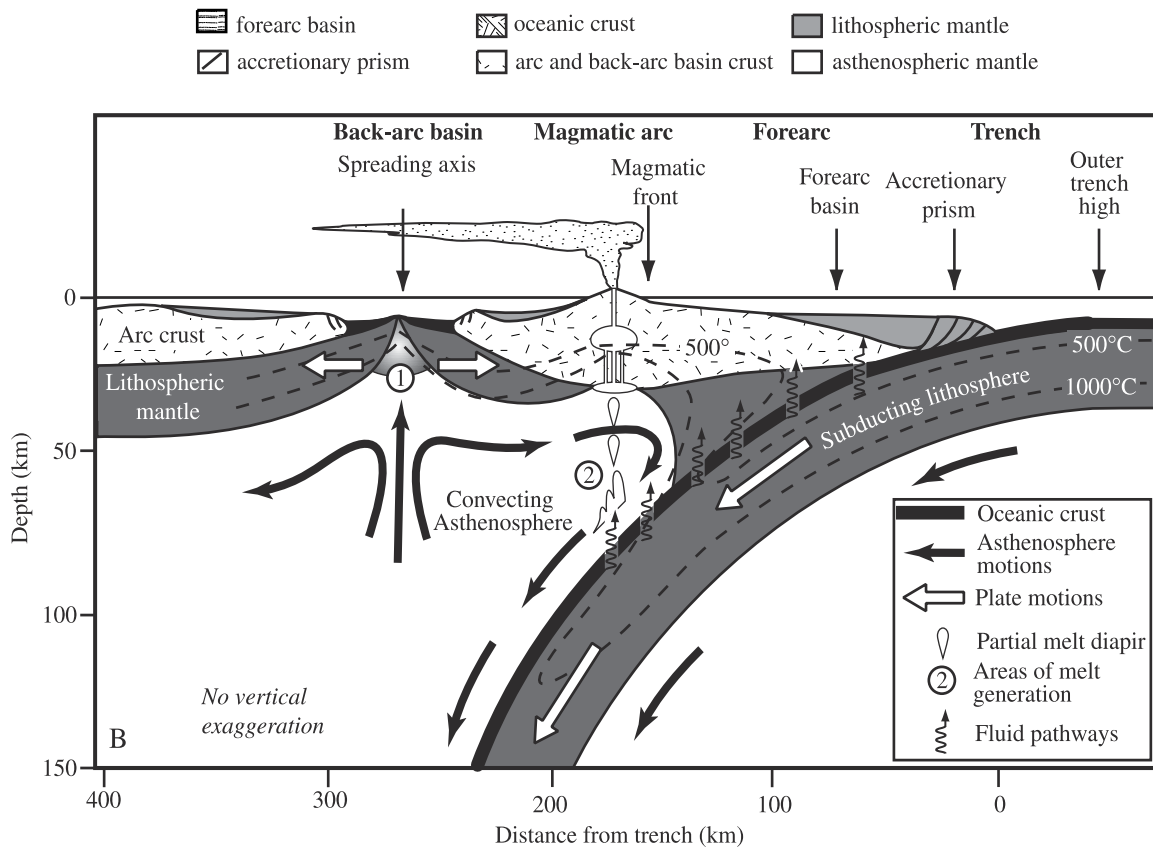


Figure I-2 : Section schématique des premiers 150 km d'une zone de subduction. Extrait de Stern et al. (2002).

I.2 Le rôle des sédiments

I.2.1 Répartition des sédiments sur la lithosphère océanique

L'apport de sédiments dans les zones de subduction contribue à la composition chimique des laves d'arc (Kay et al., 1978; White et Patchett, 1984; White et Dupré, 1986; Davidson, 1987; Sigmarsson et al., 1990; Plank et Langmuir, 1993; Elliott et al., 1997; Chauvel et al., 2009). La masse de sédiments subduits est estimée entre 1 et 4×10^9 tonnes par an (Hay et al., 1988; von Huene et Scholl, 1991; Veizer et Jansen, 1985). Une faible partie est recyclée *via* le magmatisme d'arc (*figure I-2*). Ceci est avéré, notamment, par la présence de ^{10}Be dans certaines laves d'arc, un isotope qui se forme dans les matériaux en surface par réaction avec les rayons cosmiques (Morris et al., 1990). De même, certains éléments tels que K, Sr, Ba, et Th sont très concentrés dans les sédiments par rapport au manteau appauvri (Plank et Langmuir, 1998), et on les retrouve enrichis dans les laves d'arc car ils sont mobiles dans les fluides issus de la fusion partielle/déshydratation des sédiments recyclés (*figure I-2*).

Lors de la subduction, la plaque plongeante est la principale contributrice à l'apport de matériel sédimentaire dans le manteau. En effet, au fur et à mesure de son éloignement des dorsales médio-océaniques, la lithosphère océanique se recouvre de couches successives de sédiments benthiques, qui se déposent sur les fonds océaniques. Ces sédiments de bassins océaniques sont principalement composés d'argiles, de matériel silicique et carbonaté, provenant des planctons et des organismes benthiques. Des oxydes de métal et des cendres d'origine volcanique peuvent aussi se déposer au fond des océans (Howell et Murray, 1986). Ces types de dépôts peuvent former des couches d'une épaisseur comprise entre 200 et 600 m (*figure I-2*; von Huene et Scholl, 1991) et sont communément appelés sédiments pélagiques ou hémipélagiques.

Des sédiments peuvent provenir des continents également, via l'érosion de ces derniers. L'apport de matériel détritique à travers l'érosion continentale, décroît avec la distance aux continents (*figure I-3*). Les processus d'accrétion sédimentaire en avant arc sont liés à la quantité d'apport terrigène mais également à la rugosité de la plaque plongeante. Les débris viennent ensuite combler la fosse, en s'accumulant dans les irrégularités topographiques, les horsts et les grabens qui caractérisent la morphologie de la plaque proche de la fosse. Ils recouvrent les sédiments pélagiques déposés auparavant. L'accumulation de ce type de matériel peut contribuer à la formation d'un prisme d'accrétion au niveau du front de l'arc volcanique dans certaines régions de marge active (*figure I-2*). Ce prisme peut atteindre jusqu'à plusieurs kilomètres d'épaisseur (*figure I-3*) comme aux Cascades, aux Antilles ou

encore à Makran (von Huene et Scholl, 1991). L'avancée de la plaque océanique crée également un niveau de décollement dans la pile sédimentaire. La plaque superficielle drague alors une partie des sédiments par processus d'accrétion frontale, tandis qu'une autre partie des sédiments est amenée à plonger dans le manteau, entraînée par la croûte océanique. Une fraction de sédiments peut aussi être introduite sous la croûte superficielle par un phénomène de sous-plaquage (von Huene et Scholl, 1991).

Enfin, dans les zones de subduction où il n'y a pas de prisme d'accrétion, les couches sédimentaires entrant actuellement en subduction, montrent des épaisseurs comprises entre 50 et 500 m (Plank et Langmuir, 1998).

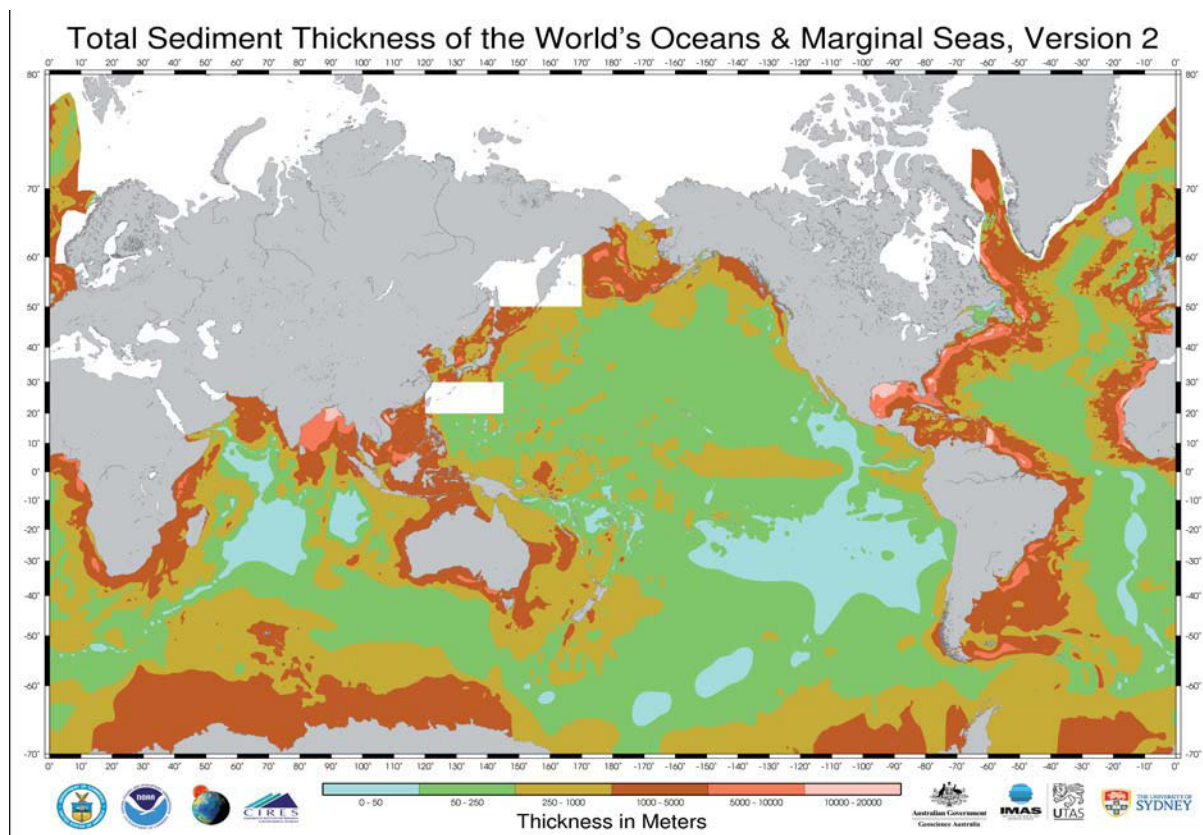


Figure I-3: Distribution des épaisseurs de sédiments sur les fonds marins et les zones de marges actives (Source : www.ngdc.noaa.gov).

I.2.2 Hétérogénéité des sédiments

La répartition et la lithologie des sédiments présents sur les lithosphères océaniques varient fortement (*figure I-4*). Plusieurs types de matériels composent les sédiments entrant en subduction, en fonction de leur provenance et de leur mode de formation. Certaines piles

sédimentaires sont ainsi dominées par des sables et des argiles de composition siliceuse, alors que d'autres contiennent majoritairement des sédiments carbonatés.

Les argiles terrigènes ont une origine principalement continentale et incorporent peu de composants biogènes et authigènes (sédiments chimiques), ayant des signatures d'eau de mer ou hydrothermales. Les turbidites sont composées de boues, d'argiles et de sables, formant des bancs lités se déposant à proximité des continents, dans des zones d'éventails sédimentaires. Les sédiments volcanoclastiques proviennent quant à eux de l'activité volcanique. Il peut s'agir de dépôts de cendres issus d'éruptions volcaniques d'arc ou d'îles océaniques. Il existe également des dépôts appelés turbidites volcanoclastiques (comme au site ODP 801 au large de l'arc des Mariannes) qui proviennent d'effondrements de matériel volcanique et qui sont principalement associés à l'activité des points chauds intra-plaque océaniques. La composition des sédiments volcaniques représentent le plus souvent leur source magmatique (Vervoort et al., 2011).

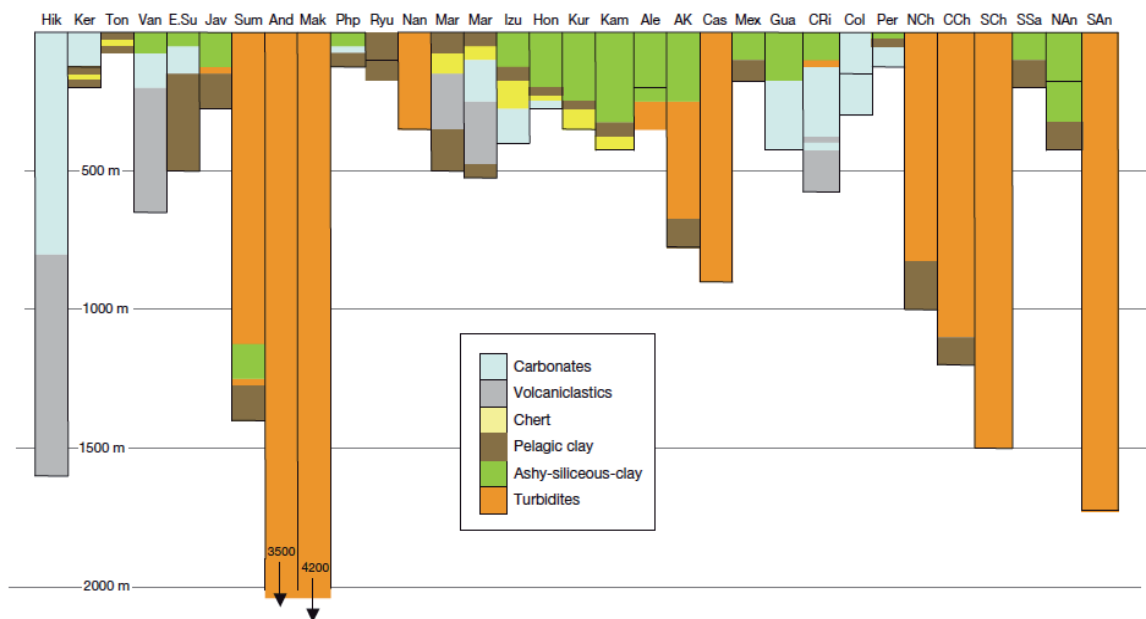


Figure I-4 : Epaisseurs et lithologies des différentes piles sédimentaires localisées dans les régions d'avant arc des zones de subduction. Figure extraite de Plank (2014).

Les sédiments de nature plus océanique sont représentés par les sédiments hydrothermaux et les argiles authigènes précipitant à partir de l'eau de mer (« *hydrogeneous sediments* »). Les sédiments hydrothermaux se forment au dessus du plancher basaltique, et sont caractérisés par de forts rapports MnO/Al_2O_3 et/ou FeO/Al_2O_3 (Vervoort et al., 2011). En général, ils présentent aussi de fortes anomalies négatives en Ce (figure I-5). Les argiles

authigènes et les encroutements de Fe-Mn précipitent à partir de l'eau de mer, des fluides hydrothermaux et des phosphates biogéniques. Ils ont donc des concentrations en terres rares représentatives du milieu dans lequel ils précipitent, ce qui se traduit souvent par de forts rapports MnO/Al_2O_3 , et des enrichissements en LREE (*figure I-5*).

Enfin, les cherts sont des sédiments se formant par diagenèse, et sont composés de grains fins riches en silice. Ils peuvent avoir une forme arrondie de nodule, et ils incorporent souvent des microfossiles comme des radiolaires, formant ainsi ce que l'on appelle des radiolarites.

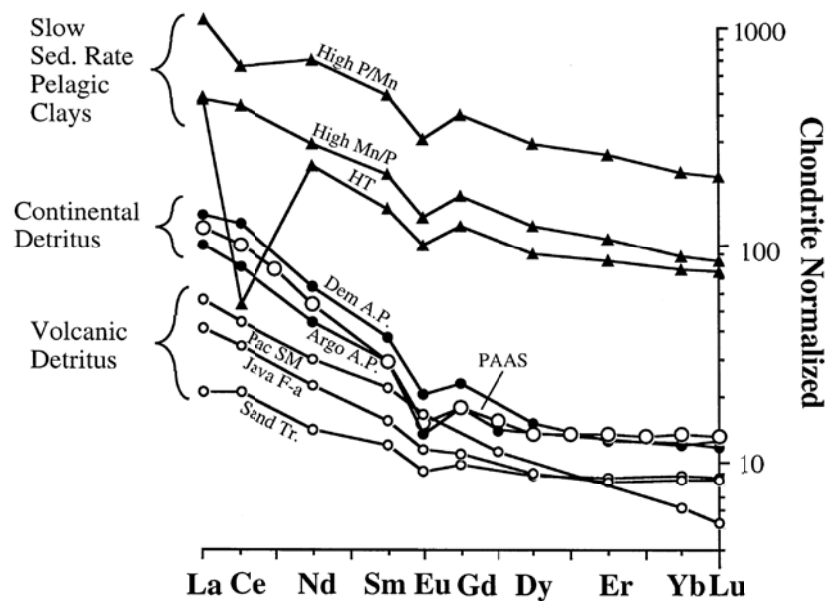


Figure I-5 : Spectres REE représentatifs de sédiments volcaniques, continentaux, biogènes et authigènes. Figure extraite de Plank et Langmuir (1998).

La *figure I-4* montre que les quantités de dépôts volcaniques sont importantes dans certaines piles, et notamment dans des piles de grande épaisseur, comme par exemple Andaman, Makran, le sud des Antilles ou encore le sud Chili. Les arcs plus éloignés des continents ont, en général, des piles sédimentaires d'avant arc moins épaisses, et majoritairement constituées de sédiments chimiques (biogènes et authigènes).

Les sédiments ayant des anomalies négatives en Ce vont principalement être ceux ayant des taux de sédimentation faibles. Cela permet de concentrer les débris de poissons et les oxydes d'hydrogènes, qui acquièrent des anomalies négatives en Ce. Les sédiments terrigènes se déposent quant à eux plus rapidement et ne présentent pas (ou peu) d'anomalies négatives en Ce.

I.2.3 Implication des sédiments dans le recyclage

I.2.3.a La déshydratation du slab

La plaque océanique plongeante est plus froide que le manteau environnant. Son réchauffement par conduction thermique est bien inférieur à sa vitesse de plongée dans le manteau. La température du slab est contrôlée par l'âge de la plaque plongeante (plus elle est jeune, plus elle est chaude), ainsi que par sa vitesse de réchauffement, qui diminue avec la vitesse de plongement du slab. Dans la *figure I-6* sont illustrés les deux cas extrêmes de subduction. Le Japon, où la lithosphère plongeante est vieille et la subduction rapide, et Nankai où la lithosphère est jeune et la subduction lente.

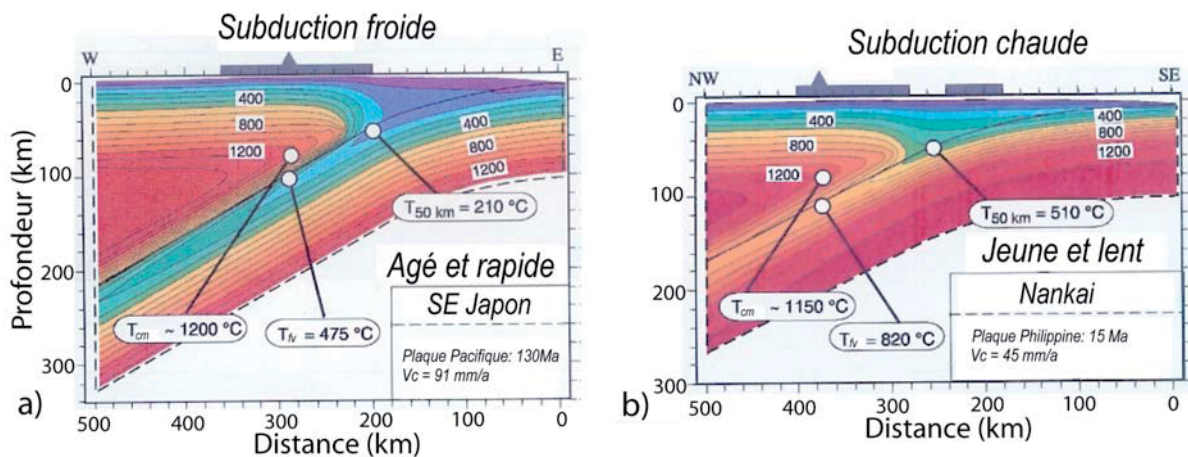


Figure I-6: Modèles thermiques de deux cas extrêmes de subduction : Japon (a) et Nankai (b). Figure extraite de Heuret (2005) modifiée d'après Peacock (1996). $T_{50 \text{ km}}$ correspond à la température de l'interface slab-manteau à 50 km de profondeur, tandis que T_{lv} correspond à la température sous le front volcanique. Ces températures sont très différentes entre subduction froide et subduction chaude. T_{cm} correspond à la température du coin mantellique, qui, au contraire, diffère peu entre les deux modèles.

L'augmentation de la pression et de la température du slab implique également des transformations minéralogiques. Les sédiments et les minéraux qui composent la croûte sont gorgés d'eau (par altération avec l'eau de mer et circulation de fluides hydrothermaux), ainsi que les serpentinites de la lithosphère. Les minéraux de la croûte et les sédiments entraînés en subduction se déshydratent, et des réactions métamorphiques ont lieu. L'ajout de fluides dans le coin mantellique entraîne la fusion partielle de la péridotite dans des conditions de température plus basses que celle de la fusion non hydratée (*figure I-7*).

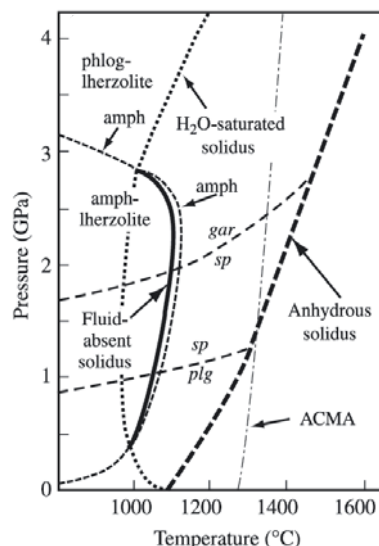


Figure I-7 : Effet de l'eau sur la péridotite. Diagramme Pression-Température pour un MORB et une pyrolite sous-saturée en H₂O (0.2-0.5wt% H₂O), et pour une fusion partielle anhydre. ACMA = Average Curent Mantle Adibat (correspond à une température de 1280°C). Figure extraite de Stern, (2002).

Les laves d'arc sont enrichies en LILE, K, Rb, Cs, Sr, Ba Pb, et U car ce sont des éléments mobiles dans les fluides aqueux. Ils sont donc transportés par ces fluides dans le coin de manteau, avant la fusion partielle de ce dernier. L'enrichissement en LILE et en H₂O des laves d'arc, par rapport aux MORB, traduit donc la participation d'un composant de la subduction transporté par les fluides aqueux.

La nature des fluides se formant aux conditions de pression et température du slab est discutée. Les sédiments subduits jouent un rôle important concernant l'enrichissement en LILE des laves d'arc (Plank et Langmuir, 1993, 1998). La solubilité des LREE est basse (Hermann, 2002), néanmoins ils sont enrichis dans certaines laves d'arc. La participation des sédiments à la source des laves ne peut pas être expliquée uniquement par la participation de fluides issus de la déshydratation du slab. D'après les expériences de Hermann et Spandler (2007), l'extraction des LILE n'est efficace que lorsqu'il y a fusion des sédiments. Les fluides aqueux sont trop pauvres en K₂O par rapport aux liquides produits lors de la fusion partielle des sédiments.

I.2.3.b Conditions de pression et de température dans les zones étudiées : Petites Antilles et Mariannes.

Au niveau du sud des Petites Antilles, la profondeur du slab est estimée à 137 km (Syracuse et Abers, 2006), ce qui correspond à une pression située entre 4 et 5 GPa, et à une température de 780°C (Syracuse et al., 2010; modèle D80). Pour l'arc des Mariannes, la profondeur du slab sous le front volcanique est estimée entre 172 km et 156 km, entre le nord

et le sud (Syracuse et Abers, 2006). Cela correspond à des pressions comprises entre 5.5 et 5 GPa et à des températures de 780 à 820 °C (Syracuse et al., 2010; modèle D80).

Dans la *figure I-8* sont reportés les diagrammes P-T de Hermann et Spandler (2007) qui déterminent le solidus hydraté d'une métapélite. Les pressions et températures de surface du slab des Mariannes et des Petites Antilles correspondent à une zone de transition entre des fluides aqueux et des liquides hydratés. Les liquides hydratés correspondent aux produits de fusion partielle des sédiments en présence d'eau.

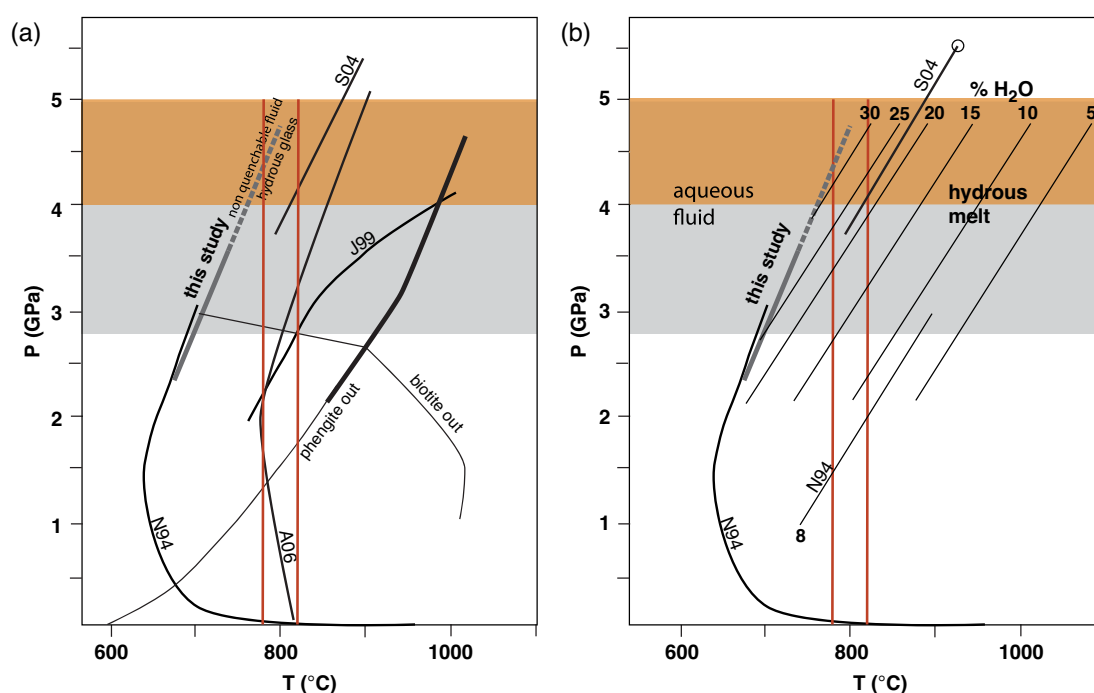


Figure I-8 : Position du solidus hydraté d'une métapélite dans un diagramme P-T. a) Ligne en gras : Hermann et Spandler (2007), N94 :Nichols et al. (1994), J99 :Johnson et Plank (1999), S04 :Schmidt et al. (2004), A06 : Auzanneau et al. (2006). b) La quantité d'eau (en % wt H₂O) est indiquée sur la base des études de Hermann et Spandler (2007) et Nichols et al. (1994). Figure modifiée à partir de celle de Hermann et Spandler (2007). Le champ orangé correspond à la gamme de pression de la surface du slab reportée pour les Mariannes et les Petites Antilles et les droites rouges aux températures caractéristiques de ces deux zones de subduction.

La production de fluides issus de la fusion partielle des sédiments entraîne un recyclage sédimentaire très efficace (Hermann et Spandler, 2007). La présence d'eau reste cependant nécessaire pour initier la fusion partielle des sédiments. L'eau peut être transportée jusqu'à des profondeurs de 250 km (pour des zones de subduction froides) par l'intermédiaire de la serpentinite (Syracuse et al., 2010; Martindale et al., 2013).

La fusion partielle des sédiments mobilise les LREE de façon plus efficace que la déshydratation. Il est donc nécessaire de prendre en considération des fluides autres que des fluides aqueux pour modéliser le comportement des éléments lors de la participation sédimentaire au volcanisme d'arc.

CHAPITRE II
METHODES ANALYTIQUES :
techniques de séparations chimiques et
analyses spectrométriques

II.1 Introduction

Des protocoles de séparations chimiques et des mesures isotopiques du Ce ont été faits par plusieurs auteurs depuis le début des années 80 (Tanaka and Masuda, 1982; Dickin, 1987; Dickin et al., 1987; Makishima et al., 1987; Tanaka et al., 1987; Shimizu et al., 1988; Makishima and Nakamura, 1991b; Shimizu, Sawatari, Kawata, et al., 1992; Makishima et al., 1993; Akio Makishima and Masuda, 1994; Xiao et al., 1994; Tanimizu et al., 2004; Tazoe et al., 2007; Willbold, 2007a; Tazoe et al., 2011). Le travail analytique de cette thèse se base sur ces précédentes études en ayant l'objectif d'améliorer au possible la précision analytique.

Les préparations chimiques des échantillons (attaque acide, séparation chimique, lavage du matériel), avant les analyses spectrométriques, ont été faites dans la salle blanche du Laboratoire Magmas et Volcans. La surpressurisation de la salle empêche les particules de l'atmosphère potentiellement contaminantes de rentrer et l'air injecté dans la salle est filtré. La salle est composée d'un sas d'entrée dans lequel la quantité de particules est de 1000 par minutes d'aspiration (pour des particules supérieures à 3 μ m). Une fois dans la salle, la quantité de particule n'est plus que de 100 voir 150 puis, sous les hôtes à flux laminaire plus aucune particule supérieure à 3 μ m n'est détectée. Les acides utilisés sont des acides commerciaux qui sont distillés dans la salle blanche du LMV par des distillateurs en téflon (Savillex®) DST 1000. L'eau distillée utilisée en salle blanche est désionisée par un passage dans plusieurs résines puis purifiée pour avoir une résistivité constante de 18.2 M Ω .cm (procédé PURELAB® Classic, ELGA LabWater, UK).

II.2 Séparation des éléments chimiques sur résines échangeuses d'ions

Cette première partie est consacrée au détail des étapes de séparations chimiques des échantillons afin d'isoler le Ce pour les mesures isotopiques. Tous les échantillons ont suivi les mêmes protocoles de séparation. Seul le protocole de dissolution diffère suivant qu'il s'agisse d'échantillons terrestres ou de météorites. Après une première séparation sur résine AGW50-X8 pour éliminer les éléments majeurs de l'échantillon, la séparation du Ce est réalisée en combinant deux résines. La technique de séparation sur résine cationique AGW50-X8 avec acide 2-MLA (ou α -HIBA), et une technique de chromatographie d'extraction sur résine Ln-Spec en milieu HCl.

II.2.1 Attaque des échantillons

Les dissolutions des roches ont été réalisées par attaque acide qui brise les liaisons chimiques. Les échantillons de laves d'arc n'ayant pas de phases réfractaires, l'attaque se fait dans des savillex® sur plaque chauffante, tandis que pour les météorites (présence de phases réfractaires) les attaques ont été faites sous pression, en bombes Parr.

Tout d'abord, les poudres de roche sont pesées précisément sur balance (Balance Mettler Toledo MS-250-DU). La quantité de poudre attaquée dépend de la concentration en Ce de l'échantillon. En général, entre 100mg et 250mg de poudre sont nécessaires pour les laves et sédiments, ~1g pour les boues de serpentinite et jusqu'à 2g de poudre pour les météorites. Les attaques se font en acide fluorhydrique (HF) concentré à 48% combiné à l'acide nitrique (HNO₃) concentré à 65%, en proportions 3 : 1 pendant 48h à 75°C. De l'acide perchlorique (HClO₄) est rajouté avant l'étape d'évaporation afin d'éviter la formation de fluorures qui peuvent piéger les terres rares. Une fois sec, l'échantillon est repris en acide chlorhydrique (HCl) 6M pendant 12h à 75°C sur plaque chauffante. Nous vérifions que l'attaque est totale par obtention d'une solution limpide.

Pour les échantillons sédimentaires, une première étape de décarbonatation est nécessaire avant la procédure de dissolution. Les composants carbonatés sont détruits par l'ajout d'une solution d'HCl 2M jusqu'à ce que le dégazage cesse. L'HCl est ensuite évaporé, puis les échantillons sont repris en HNO₃ 7M et évaporés avant de procéder à la même attaque que pour les laves.

Les chondrites ont été dissoutes avec les mêmes acides que pour les autres échantillons mais les poudres ont été placées dans un récipient en téflon porté à haute pression dans des bombes de minéralisation en acier inoxydable durant une semaine à 150°C. La vaisselle en téflon était alors ouverte afin d'évaporer à sec les échantillons en ayant ajouté de l'HClO₄ au préalable. Puis une deuxième attaque a été faite en HCl 6M pendant une autre semaine à 150°C. Si un résidu est observé après ces deux étapes, alors la procédure est répétée sur ce résidu.

Pour les boues de serpentinite et les boninites de la ride Bonin, il était nécessaire de dissoudre entre 0.8g et 1.4g. La dissolution ne s'est pas faite sous pression. Certains minéraux (spinelles) n'ont pu être dissous, mais ces minéraux retiennent très peu de REE. Le protocole de dissolution était un peu différent, nous avons ajouté de l'HCl concentré dès le début de la dissolution, la quantité d'HF a été divisée par deux par rapport aux basaltes et le temps de chauffage n'a été que de 24h. Cela permet de réduire la formation de fluorures pour des

compositions riches en Mg comme les boues de serpentinite. Effectivement aucun précipité n'était visible lors de la centrifugation des échantillons.

II.2.2 Séparation des Terres Rares

Une fois la dissolution des échantillons terminée, ils sont repris en HCl 2.5N sur plaque chauffante (60°C) puis placés aux ultrasons. Avant le chargement sur colonne, les solutions sont centrifugées dans le but de ne pas charger de fluorures sur les colonnes. Pour certains échantillons, riches en magnésium, un précipité gélatineux, dû à la formation de fluorures, est observé. Dans ce cas le précipité est dissous avec de l' H_3BO_3 avant d'être déposé, lui aussi, sur la résine.

La première technique de séparation des Terres Rares se fait sur résine échangeuse d'ion. Cette séparation consiste à échanger les éléments entre une phase mobile (liquide) et une phase solide (résine). Ces résines échangeuses d'ions sont constituées d'un réseau tridimensionnel de haut polymère dans lequel il y a des groupements ionisés ou ionisables qui permettent les échanges d'ions. Un équilibre chimique va se faire entre le liquide qui migre à travers les grains de la résine selon un coefficient de partage liquide-solide spécifique au couple acide-résine. C'est grâce à ce processus que nous allons, dans un premier temps, isoler les terres rares des éléments majeurs. Cette résine cationique est la résine AGW50-X8 (200-400 mesh).

Trois différentes colonnes primaires ont été utilisées en fonction de la quantité d'échantillon dissout. Pour 100 à 150mg de poudre de roche, les colonnes utilisées sont en téflon avec 5.65mL de résine. Pour 200 à 300mg de poudre, des colonnes en quartz contenant 14.14mL de résine ont été utilisées. Pour les météorites, où une attaque de 1g minimum est nécessaire afin d'avoir assez de Ce analysable, les échantillons ont été séparés sur plusieurs colonnes. Enfin, pour les boues de serpentinite et les boninites de la ride Bonin il a été nécessaire de dissoudre de 0.8g à 1.4g. Pour un souci de rapidité, leur séparation primaire s'est faite en une seule fois sur des colonnes en quartz contenant 30mL de résine. Dans ce cas, l'échantillon entier est chargé sur la colonne sans souci de saturation des sites de la résine. Les protocoles d'élution de ces trois types de colonnes sont décrits dans les tableaux suivants.

Etapes	Volume et acide
Conditionnement	25 mL HCl 2.5M
Chargement	1.5 mL HCl 2.5M
Rinçage (Rb-Sr)	42 mL HCl 2.5M
Elution Lu	14 mL HCl 4M
Elution REE (sauf La)	30 mL HCl 4M

Tableau II.1 : Protocole de séparation des REE sur résine cationique AGW50-X8 (6.22mL) par les colonnes de dimension H résine = 22cm, Ø = 6mm

Etapes	Volume et acide
Conditionnement	55 mL HCl 2.5M
Chargement	2 mL HCl 2.5M
Premier rinçage savillex + pipette	1 mL HCl 2.5M
Deuxième rinçage col de la colonne	2 mL HCl 2.5M
Elution éléments majeurs	100 mL HCl 2.5M
Elution REE lourdes	5mL HCl 4M
Elution REE légères	55mL HCl 4M

Tableau II.2 : Protocole de séparation des REE sur résine cationique AGW50-X8 (14.14mL) par les colonnes de dimension H résine = 18cm, Ø = 1cm.

Etapes	Volume et acide
Conditionnement	15 mL HCl 1M
Chargement pour 1g d'échantillon	50 mL HCl 1M
Rinçage savillex + pipette + tube à centrifuger + bas du bulbe de la colonne	5 x 10mL HCl 1M
Elution éléments majeurs	200 mL HCl 1.75M
Rinçage de l'HCl	10mL H ₂ O
Elution Ba	150mL HNO ₃ 2M
Elution REE	200mL HNO ₃ 5M

Tableau II.3 : Protocole de séparation des REE sur résine cationique AGW50-X8 (34.5mL) par les colonnes de dimension H résine = 11cm Ø = 2cm

II.2.3. Séparation Nd-Pr-Ce

Les terres rares ont des propriétés physiques et chimiques très similaires. Il est donc difficile de les séparer entre elles. Pour cette séparation, nous utilisons de nouveau la résine AGW50-X8 dans de longues colonnes fines ($H = 25\text{cm}$, $\varnothing = 2\text{mm}$), ce qui permet une bonne séparation. A cause de cette géométrie l'élution est lente. Afin de diminuer le temps de séparation, l'élution se fait sous pression avec un flux d'azote qui accélère le débit des colonnes d'un facteur ~ 5 .

Le Ce a deux états d'oxydation. Pour s'assurer que la totalité du Ce soit sous forme $3+$ et soit retenu par la résine comme les autres REE, on ajoute de l' H_2O_2 lors de l'évaporation de la fraction REE collectée sur la colonne primaire (échantillon en HCl).

L'acide utilisé pour l'élution du Ce est un acide organique de composition $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ appelé acide 2-méthylactique (2-MLA) ou alpha-hydroxyisobutyrique (α -hiba). La séparation des terres rares est fortement dépendante du pH de l'acide ainsi que de sa molarité. A chaque nouveau batch de 2-MLA le pH est ajusté par ajout de NH_4OH . Pour une séparation optimale du Ce, avec le moins de Pr possible, le pH est fixé à 4.6 et la molarité à 0.27M. Ceci a été déterminé après avoir fait plusieurs tests avec différentes molarités et pH du 2-MLA. Le protocole de séparation est présenté en *tableau II-4*.

Une calibration est nécessaire à chaque nouveau batch d'acide. Pour la calibration une solution artificielle de terres rares est utilisée puis chaque fraction de 0.5mL est analysée à l'ICP-MS pour déterminer le profil d'élution. Un exemple de calibration est montré en *figure II.1*. Généralement le Ce est collecté entre 11 et 17mL, cela peut varier de quelques millilitres en fonction du batch d'acide. Au cours de cette thèse, 5 batchs différents de 2-MLA ont été préparés. Le Nd est aussi collecté pour certains échantillons, il est récupéré avant le Ce pendant l'élution (entre 2.5mL et 7mL). Généralement la fraction de Nd contient une faible quantité de Sm, elle est donc purifiée par la suite sur une dernière colonne en résine LnSpec. Le protocole de purification du Nd est présenté en *tableau II-5*. Il en est de même pour la fraction de Ce qui, après la séparation en 2-MLA contient de faibles quantités de Pr. Le protocole de purification de la fraction Ce est détaillé dans la partie suivante.

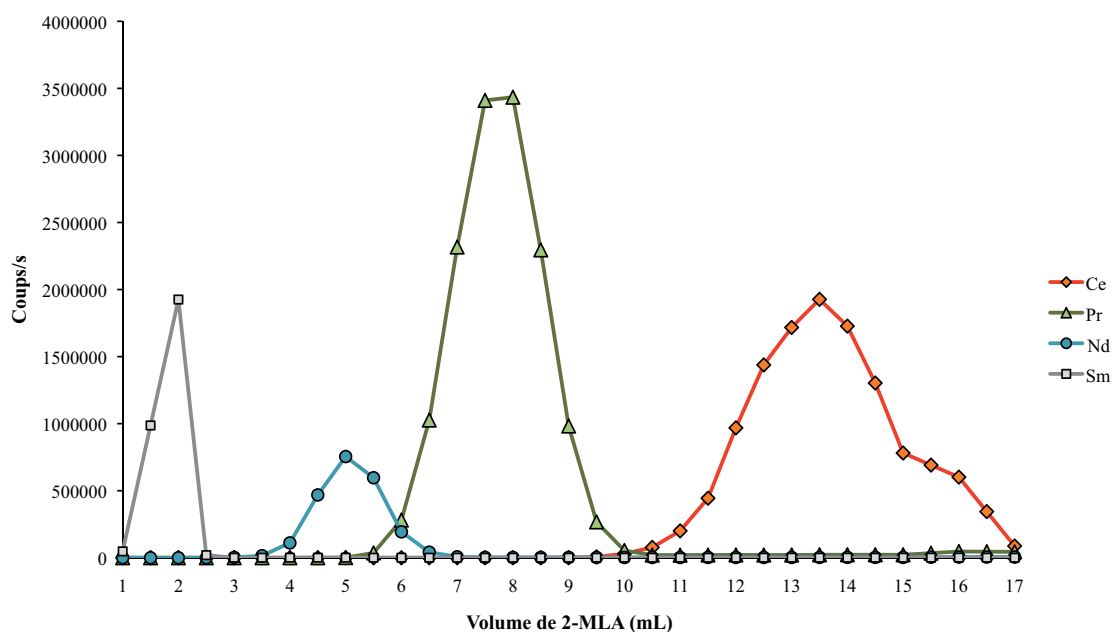


Figure II.1 : Profil d'élution des terres rares lors de la calibration du batch#5 d'acide 2-MLA. Fait le 27-03-2015. L'axe des ordonnées correspond aux coups par seconde mesurés à l'ICP-MS.

La résine AGW50-X8 est stockée en milieu basique et elle est changée entre chaque utilisation des colonnes. Le conditionnement de la résine se fait avec 8mL d'acide 2-MLA.

Etapes	Volume d'acide
Conditionnement	8 mL 2-MLA
Préparation chargement	20 μ L H ₂ O
Chargement	40 μ L HCl 0.1M
Elution HREE	De 17 à 14.5 mL
Elution Nd	De 14.5 à 11 mL
Elution Pr	De 11 à 8 mL
Elution Ce	De 8 à 0 mL

Tableau II.4 : Protocole de séparation des terres rares sur résine cationique AGW50-X8 (0.74mL) pour le batch#5 d'acide 2-MLA 0.27M pH=4.6. Dimensions : H résine = 23.5cm Ø = 0.2c

Etapes	Volume d'acide
Conditionnement	1 ml HCl 0.2M
Chargement	25 µL HCl 0.2M
Rinçage	100 µL + 150 µL HCl 0.2M
Elution Sm	5 mL HCl 0.2M
Elution Nd	5.5 mL HCl 0.2M

Tableau II.5: Protocole de purification de la fraction Nd sur résine cationique LnSpec (300mg) Dimensions : H résine = 6cm Ø = 0.5cm

II.2.4. Purification de la fraction Ce

Cette dernière étape de la séparation chimique du Ce consiste à purifier la fraction de toute présence potentielle de Pr. Le Pr doit être totalement éliminé car il interfère lors de la mesure isotopique. Les interférences de Pr sont difficiles à corriger car toutes les masses de $\text{PrO}^{16/17/18}$ interfèrent sur des masses de CeO. Cette purification de la fraction Ce se fait par technique de chromatographie d'extraction sur résine Ln-Spec (Eichrom) qui est faite d'un agent extractant HDEHP (2-ethylhexyl-phosphoric acide) chargé (à 40%) sur un polymère absorbant Amberchrom CG71ms (1,5mL dans un milieu HCl à 0,2M). La taille des grains de la résine Ln-Spec est de 20-50µm ce qui optimise la précision de séparation en comparaison à d'autres résines Ln-Spec plus couramment utilisées (Le Fèvre et Pin, 2005). Lors de cette séparation, le Ce est élué avant le Pr contrairement à l'étape précédente sur résine cationique. Ceci nous permet d'avoir une fraction de Ce pure.

Les colonnes utilisées sont fabriquées dans des micropipettes Pasteur en polyéthylène. La tige est de 10.5cm de longueur et de 0.5cm de diamètre. Le volume de résine est de 1 mL. Le profil d'élution et le protocole utilisé sont reportés dans la *figure II.2* et le *tableau II.6*, respectivement. Pour la calibration nous avons utilisé une solution standard de REE dans des proportions naturelles, contrairement à nos échantillons qui, à ce stade de la chimie, ne contiennent plus de La et peu de Pr résiduel. Cette solution de REE nous permet de déterminer précisément quand arrêter l'élution du Ce afin de n'avoir aucun Pr dans nos échantillons.

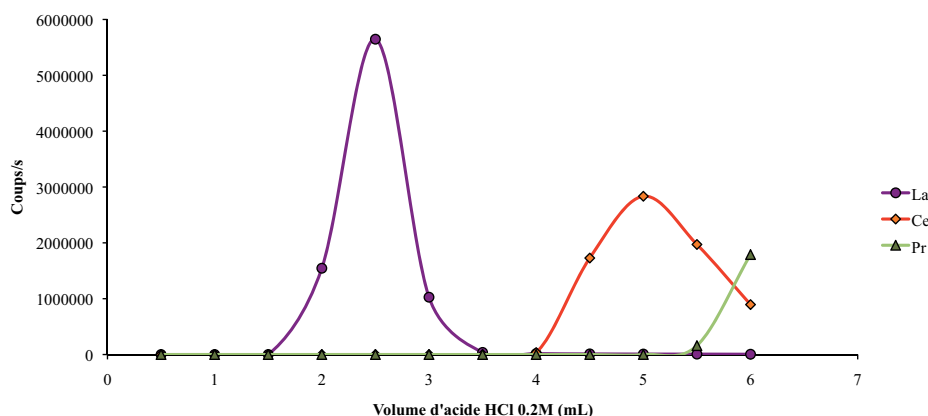


Figure II.2 : Profil d'élution des terres rares lors de la calibration des colonnes Ln-Spec. Fait le 14-02-2014. L'axe des ordonnées correspond aux coups par seconde mesurés à l'ICP-MS.

Etapes	Volume d'acide
Pré-conditionnement	4 mL HCl 6N
Conditionnement	200 μ L HCl 2M
Conditionnement	100 μ L HCl 0.2M
Conditionnement	100 μ L HCl 0.05M
Chargement	100 μ L HCl 0.05M
Rinçage savillex + embout pipette de chargement	50 μ L HCl 0.05M
Rinçage col de la colonne	50 μ L HCl 0.05M
Elution La	3.75 mL HCl 0.2M
Elution Ce	1.75 mL HCl 0.2M

Tableau II.6: Protocole de séparation des terres rares légères sur résine Ln-Spec (1mL). Dimensions colonne : H résine = 7.8 cm \varnothing = 0.4cm

Nous remarquons que la fraction de Ce est « coupée » avant la fin de l'élution. Le fractionnement des isotopes du Nd pendant la séparation chimique a été étudié par Wakaki et Tanaka, (2012) en suivant le même protocole que notre deuxième séparation (2MLA ; AG50W-X8). Ils ont démontré que le fractionnement sur la colonne est dépendant de la masse. Lorsque le rendement n'est pas de 100%, en considérant que le Ce et le Nd se comportent de la même façon sur la colonne, la correction de masse faite lors des mesures analytiques corrige le potentiel fractionnement des isotopes sur colonne puisqu'il est également dépendant de la masse. Bien que la fraction de Ce soit coupée avant la fin de l'élution, le fractionnement des isotopes sur la colonne est corrigé au cours de la mesure

isotopique. Un standard artificiel de Ce AMES a été séparé sur colonne suivant le même protocole que les échantillons. Son rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesuré n'est pas différent des autres AMES, ce qui signifie que la correction du fractionnement de masse est bonne, et que le fait de couper le pic d'élution du Ce n'affecte pas le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ (cf. *Annexe du chapitre II*).

II.2.5. Blancs de chimie

Un blanc de chimie est réalisé pendant chaque série d'échantillons. Il suit les mêmes étapes de dissolution et séparation que les échantillons, et permet de déterminer si les pollutions de source extérieure sont significatives ou pas. Les blancs sont mesurés en analyses quantitatives sur l'ICP-MS. Les valeurs de nos blancs sont données dans les *tableaux II-7 et II-8* pour les chimies de séparation du Ce et du Nd, respectivement.

Eléments	Quantité en pg dans les blancs pour les séparations de Ce									
Ce	591	1098	511	1636	339	263	1635	86	62	
Pr	0	3	0	5	1	0	0	2	0	
Nd	-	7	12	13	0	2	2	63	5	
Eléments	Quantité en pg dans les blancs pour les séparations de Ce									
Ce	186	93	318	44	156	252	106	1252		
Pr	1	1	1	2	2	0	1	6		
Nd	10	3	6	1	0	-	1	17		

Tableau II-7: Masses de Ce, Pr et Nd dans les différents blancs de chimie de séparation du Ce réalisés au cours de cette thèse.

Eléments	Quantité en pg dans chaque blanc de chimie pour les séparations de Nd									
Ce	3	4	7	18	7	17	6	6	32	9
Pr	5	2	33	9	28	6	3	34	141	571
Nd	23	14	26	17	36	22	6	29	101	493

Tableau II-8: Masses de Ce, Pr et Nd dans les différents blancs de chimie de séparation du Nd réalisés au cours de cette thèse.

Nous remarquons que les quantités de Ce dans les blancs sont variables (entre 44pg et 1636pg). Quatre blancs dépassent le ng en Ce.

Pour déterminer d'où peut provenir cette contamination après observation de l'augmentation de Ce dans les sept premiers blancs, nous avons mesuré les concentrations en REE dans 15ml d'acide 2-MLA, car c'est un des acides qui peut apporter le plus d'impuretés. On a mesuré 45pg de Ce dedans. La contamination ne provient pas du 2-MLA. Des blancs d'acides passés sur les colonnes primaires et les colonnes Ln ont été mesurés. L'HCl passé sur colonne primaire contient 86 pg de Ce et l'HCl passé sur colonne Ln en contient 476pg. La

contamination majeure peut donc provenir des colonnes Ln. Plusieurs mesures de concentrations ont été réalisées sur les poubelles et les lavages des colonnes Ln. Après lavage d'un réservoir entier d'HCL 6N (~4mL), les colonnes peuvent contenir de 1031pg à 8pg de Ce, ce qui est très variable. Nous avons décidé d'augmenter le volume d'acide pour le lavage. Des valeurs élevées (1252pg de Ce et 493pg de Nd) dans les derniers blancs correspondent à la série de séparation des boues de serpentinite pour lesquelles nous attribuons ces augmentations aux quantités d'acide plus importantes lors de la dissolution et à une vaisselle utilisées différentes de celle des autres séries (savillex© de 500mL).

Sachant que les échantillons contiennent en moyenne 1000ng de Ce et que les variations isotopiques en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont petites, l'effet de la contamination du blanc est très limité. Pour que le blanc de Ce influence la valeur isotopique de l'échantillon, il faudrait que la contamination représente environ la moitié du Ce mesuré pour une précision analytique de 0.4ε ce qui est loin d'être le cas. La contamination des blancs de Ce ainsi que ceux de Nd sont négligeables.

II.2.6. Rendement

Les rendements de nos échantillons sont mesurés sur ICP-MS après la séparation chimique. On vérifie la pureté de la fraction en même temps que le rendement. Les rendements en Ce sont très variables et en moyenne de 60%. Ceci est directement lié au fait que nous coupons la fraction de Ce lors de la purification de la fraction sur colonne LnSpec, comme décrit dans la partie précédente *II.2.4 Purification de la fraction Ce*. Sur ces colonnes, l'élution du Pr commence avant la fin du pic de Ce. Le Pr est un élément que nous voulons absolument éliminer de la fraction car la correction de son interférence ne peut pas être faite lors de la mesure isotopique. C'est pourquoi pour être sûr de ne pas avoir de Pr il est préférable de « sacrifier » une partie du Ce.

II.3. Analyses spectrométriques

II.3.1. Thermo-ionisation

Les analyses isotopiques du Ce ont été faites sur le spectromètre de masse à thermo-ionisation (Finnigan Triton de Thermo) du Laboratoire Magmas et Volcans. La thermo-ionisation est la méthode la plus adaptée pour les mesures isotopiques du Ce en comparaison

de la mesure par spectrométrie à source plasma (Willbold, 2007). En effet, en « thermo-ionisation », le Ce peut être émis sous forme oxyde, ce qui permet de mieux contrôler les interférences isobariques, principalement celle du Ba car l'énergie d'enthalpie molaire du BaO est supérieure à celle du CeO. Sur MC-ICP-MS, le plasma ionise tous les éléments et il est donc plus difficile de corriger les interférences de Ba, s'il y en a. De plus une faible quantité de Xe est présente dans l'Ar, qui interfère avec le Ce à la masse 136.

Les échantillons sont déposés sur des filaments de Re (99.99%) en HCl 2.5M avec une goutte d'H₃PO₄ (de molarité 3M). Les mesures se font en double filament de Re, le filament d'ionisation est chauffé à 3800 mA tandis que le filament d'évaporation est chauffé entre 600 et 1200 mA. Cela correspond à une température du pyromètre comprise entre 1600 et 1650°C. La température de chauffage du filament d'évaporation varie à cause des petits défauts de soudure ou de déformation des pieds de filament. En effet, les supports des filaments sont réutilisés plusieurs fois. Les pieds de filaments et les plaques sont nettoyés à la microbilleuse entre chaque utilisation. Les filaments de Re sont pré-dégazés pendant 250min jusqu'à 4.5A dans le but d'éliminer toute pollution provenant du filament, plus particulièrement celle du Ba.

II.3.2. La dynamique isotopique du Cérium

Le Cérium possède quatre isotopes, de masse respectives 136, 138, 140 et 142. Les abondances de ces 4 isotopes sont très contrastées: $^{136}\text{Ce} = 0.185\%$; $^{138}\text{Ce} = 0.251\%$; $^{140}\text{Ce} = 88.45\%$; $^{142}\text{Ce} = 11.114\%$ (Lide, 2009). De ces quatre isotopes seul le ^{138}Ce est radiogénique. Il est issu de la désintégration du ^{138}La . Le Lanthane possède deux isotopes : $^{138}\text{La} = 0.09\%$ et $^{139}\text{La} = 99.91\%$ (Lide, 2009). Le ^{138}La se désintègre simultanément en ^{138}Ba par capture électronique ($\lambda^{138}\text{La en } ^{138}\text{Ba} = 4.44 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$ ou $T_{1/2} = 156.1 \text{ Ga}$; (Sato et Hirose, 1981) et en ^{138}Ce par désintégration β^- ($\lambda^{138}\text{La en } ^{138}\text{Ce} = (2.37 \pm 0.10) \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$ ou $T_{1/2} = 292.5 \text{ Ga}$; (Tanimizu, 2000). Lors des mesures isotopiques, c'est le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ qui est déterminé.

La dynamique isotopique du Ce, avec la présence du ^{140}Ce , très abondant en comparaison des isotopes ^{136}Ce et ^{138}Ce , rend sa mesure délicate. Les rapports d'abondances $^{136}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ et $^{138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ sont égaux à 478 et 352 respectivement. L'intensité du signal reçu dans les inserts en carbone du Triton ne peut être supérieure à 50V sans endommager ces derniers. Afin d'avoir un signal d'intensité correct sur le ^{136}Ce et le ^{138}Ce , et donc une meilleure précision d'analyse, le ^{140}Ce n'est pas mesuré. Les échantillons sont généralement

mesurés avec une intensité d'environ 10V sur la masse 158 ($^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$), ce qui correspond à un signal de 0.17V pour $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ et de 0.23V pour $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$. Dans ces conditions, si le ^{140}Ce était mesuré son signal atteindrait les 80V, ce qui détériorerait les collecteurs en graphite. Le ^{140}Ce n'est donc pas mesuré lors des analyses isotopiques, mais son émission génère un effet de queue de pic qu'il faut corriger afin de ne pas surestimer les intensités sur les plus petits isotopes (*cf. partie II.3.7*).

II.3.3. Tests d'émission du Cérium : CeO vs Ce⁺

Des tests d'émission du Ce ont été menés sur le TIMS du LMV afin de déterminer les meilleures conditions d'analyses. Dans un premier temps, le Ce a été déposé sur un filament de Tungstène avec un activateur de Tantale (mis en solution avec de l'HF). Les émissions étaient intenses mais il y avait une grosse interférence non identifiée à la masse 155 que nous avons attribué à des fluorures de Baryum se formant, ou à une impureté de la solution de Ta. Puis le test a été fait avec l'activateur de Ta en suspension (sans HF). Dans ce cas là, les dépôts étaient instables et sont, à plusieurs reprises, « tombés du filament » pendant le chauffage ou l'acquisition. Ces tests ont été reproduits avec et sans flashage de l'activateur, sans meilleur résultat. Seul les tests en double filament de Re ont permis des émissions intenses, stables et reproductibles dans le temps. Le rapport CeO/ Ce⁺ en début d'acquisition est supérieur à 50.

Dans l'étude de Willbold, (2007) une comparaison est faite entre l'émission du Ce sous forme métal et sous forme oxyde. Pour émettre le Ce sous forme métal, Willbold utilise un filament de Re enrobé de graphite ultra pur. Le graphite favorise l'émission de Ce⁺ car il agit comme un agent réducteur à haute température. De cette manière le signal est stable et le rapport CeO/Ce reste inférieur à 0.001 (Willbold, 2007). La reproductibilité est nettement meilleure en mode oxyde qu'en métal. Il obtient une reproductibilité externe (2σ) de 23 ppm (n = 35) en oxyde contre 335 ppm (n = 24) en métal.

La détermination de la source d'oxygène pour l'émission du CeO est importante. Deux techniques ont été essayées : (1) introduction d'oxygène directement dans la source par ajout d'oxygène sous forme gazeuse par fuite contrôlée ; et (2) dépôt d'H₃PO₄ sur le filament (1μL déposé sur le filament de Re) avant le dépôt de l'échantillon.

Dans le premier cas, le fractionnement $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est compris entre 0.02% et 0.1% et dans le deuxième entre 0.3 et 0.6%. Les standards analysés suivant les deux méthodes montrent la même précision (interne et externe). Le fait d'introduire de l'oxygène dans la source détériore

significativement le vide ($2 \cdot 10^{-7}$ au lieu de $5 \cdot 10^{-8}$), et peut entraîner une dégradation du vide tube et donc détériorer la sensibilité en abondance. Une dégradation du vide tube entraîne un effet de queue de pic plus important, puisque les collisions sont plus abondantes. Les atomes de ^{140}Ce ont alors plus de probabilité de perdre une partie de leur énergie de masse. Pour ces raisons nous avons choisi d'utiliser l' H_3PO_4 comme source d'oxygène.

II.3.4. Configuration de cages utilisées pour la mesure CeO

Pour les mesures isotopiques du Ce sur TIMS (Triton) les cages de Faraday ont été positionnées comme indiquées dans le *tableau II.9* (Ligne 1 : masses principales). Le ^{140}Ce n'est pas mesuré. Les interférences sont contrôlées par les mesures de concentrations des REE et du Ba à l'ICP-MS. Lors de la mesure isotopique, seul le Ba peut être mesuré en masse 150. Le La, le Pr et le Nd ne peuvent être mesurés puisqu'ils interfèrent sur des masses où il y a du CeO.

Cage de Faraday	L4	L3	L2	L1	AX	H1	H2	H3
Ligne 1 : Masses principales	150	152	153	154	155	158	159	160
Oxydes	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$
Interférences sur les masses principales	$^{132}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{134}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{18}\text{O}$	$^{138}\text{La}^{17}\text{O}$	$^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$
		$^{135}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{136}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{138}\text{La}^{16}\text{O}$	$^{138}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Nd}^{17}\text{O}$	$^{143}\text{Nd}^{17}\text{O}$
			$^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{138}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$		$^{142}\text{Nd}^{18}\text{O}$
				$^{137}\text{Ba}^{17}\text{O}$	$^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}$			
Ligne 2: Masses intermédiaires	149.5	151.5	152.5	153.5	154.5	157.5	158.5	159.5

Tableau II.9 : Configuration des cages de Faraday utilisée pour la mesure isotopique du Ce sur TIMS (Triton). Les interférences possibles pour chaque masse sont indiquées. La mesure en deuxième ligne des masses intermédiaires permet de corriger l'effet de queue de pic.

Lors de la mesure isotopique, le Ba est mesuré en L4, le La en cage axiale. Cependant aucune correction du Ba ou du La n'est nécessaire puisque les signaux mesurés pour les standards AMES et les échantillons sont identiques et négligeables. Le Pr et le Nd sont parfaitement éliminés pendant la séparation chimique.

La ligne 2 est utilisée pour mesurer l'effet de queue de pic du ^{140}Ce . Plus de détails sont donnés dans la partie II.3.7 *Correction de l'effet de queue de pic du ^{140}Ce .*

Chaque mesure isotopique du Ce correspond à 24 blocks de 15 cycles (360 cycles au total) avec un temps d'intégration de 8 sec sur la ligne principale et de 4 sec sur la ligne intermédiaire et un temps de pause de 3 sec entre les 2 lignes pour la rotation des amplificateurs. Ils sont connectés successivement (permutation à chaque block) à chaque cages de Faraday pour minimiser l'erreur liée à la calibration des amplificateurs. Le bruit de fond est mesuré en déviant le faisceau d'ions pendant 60 sec entre chaque block. Une acquisition complète dure au total 2h20min (1h20min pour les acquisitions en simple ligne).

Le Ba est un élément omniprésent qui peut provenir des acides utilisés en salle blanche lors de la séparation chimique, ou bien du filament de Re lui même. La quantité de Ba liée au protocole chimique est mesurée lors de la vérification de la pureté des fractions à l'ICP-MS. Les rapports Ce/Ba sont de l'ordre de 1000 à 100000, donc nous avons une quantité négligeable de Ba dans nos échantillons. De plus l'énergie d'enthalpie molaire nécessaire à la formation d'oxyde de Ba est 0.5 fois plus petite que celle du CeO ($\Delta_f H^\circ \text{BaO} = -548 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta_f H^\circ \text{CeO}_2 = -1088.7 \text{ KJ/mol}$; Lide, 2009).

Le Ba peut provenir des filaments de Re. Par conséquent le dégazage des filaments est important. Nous mesurons le $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ sur la cage L4 et la *figure II.3.A* illustre l'effet de la présence de $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$ sur le rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ pour des standards AMES. La corrélation négative indique que la présence de Ba diminue le rapport final $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$. Les losanges colorés d'une même couleur correspondent à un même standard AMES analysé 2 fois de suite. Pour garder un signal stable ($^{142}\text{Ce}^{16}\text{O} \sim 10\text{V}$), le filament d'évaporation est légèrement chauffé. On remarque que le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ baisse systématiquement lors de la deuxième acquisition tandis que le $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ augmente, signe que plus le filament est chauffé plus il émet du Ba. Tous les autres losanges gris correspondent à une acquisition sur un standard AMES. Sur la *figure II.3.B* est montré le rapport $^{134}\text{Ba}/^{142}\text{Ce}$ en fonction de la température du pyromètre lors de l'analyse. La quantité de Ba émis n'est pas corrélée à la température des filaments, indiquant que le dégazage des filaments est efficace. Il n'y a pas non plus de corrélation avec les températures des filaments d'ionisation et d'évaporation. Les deuxièmes mesures sur un même filament ont des rapports $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ autant élevés que pour certains autres filaments en première acquisition. Lors des tests d'analyse des isotopes du Ce sur le MC-ICP-MS (Neptune plus), réalisés par Maud Boyet, il a été observé que la solution de standard Ames contenait beaucoup plus de Ba que les échantillons. Dans ce cas le Ba provient principalement de l'acide dans lequel est stocké le standard et pas de la procédure chimique ou des filaments. Il y a moins de Ba dans les échantillons que dans la

solution de standard (*tableau II-10*). Les interférences de La, Pr et Nd sont aussi plus importantes dans le standard que dans les échantillons ayant suivi une séparation chimique. Par exemple, le rapport $^{139}\text{La}/^{140}\text{Ce}$ est de deux ordres de grandeur plus grand dans les standards que dans les échantillons.

	$^{135}\text{Ba}/^{140}\text{Ce}$	$^{137}\text{Ba}/^{140}\text{Ce}$	$^{139}\text{La}/^{140}\text{Ce}$	$^{141}\text{Pr}/^{140}\text{Ce}$	$^{144}\text{Nd}/^{140}\text{Ce}$
AMES 1	4.59×10^{-6}	7.96×10^{-6}	1.68×10^{-4}	4.14×10^{-5}	2.27×10^{-5}
AMES 2	5.04×10^{-6}	8.73×10^{-6}	1.73×10^{-4}	4.16×10^{-5}	2.35×10^{-5}
AMES 3	5.01×10^{-6}	8.82×10^{-6}	1.72×10^{-4}	4.11×10^{-5}	2.31×10^{-5}
AMES 4	5.14×10^{-6}	8.85×10^{-6}	1.72×10^{-4}	4.11×10^{-5}	2.31×10^{-5}
AMES 5	5.12×10^{-6}	8.88×10^{-6}	1.72×10^{-4}	4.09×10^{-5}	2.30×10^{-5}
échantillon 1	3.04×10^{-6}	4.73×10^{-6}	1.62×10^{-5}	3.73×10^{-6}	3.87×10^{-6}
échantillon 2	2.19×10^{-6}	2.19×10^{-6}	8.46×10^{-6}	2.70×10^{-6}	2.27×10^{-6}
échantillon 3	1.54×10^{-6}	2.46×10^{-6}	5.89×10^{-6}	2.56×10^{-6}	1.25×10^{-6}
échantillon 4	1.97×10^{-6}	3.32×10^{-6}	5.02×10^{-6}	2.11×10^{-6}	1.31×10^{-6}
échantillon 5	1.40×10^{-5}	2.43×10^{-5}	7.65×10^{-6}	2.36×10^{-6}	1.61×10^{-6}
échantillon 6	1.07×10^{-6}	1.75×10^{-6}	5.77×10^{-6}	1.92×10^{-6}	1.19×10^{-6}
échantillon 7	9.22×10^{-7}	1.50×10^{-6}	6.69×10^{-6}	2.06×10^{-6}	1.36×10^{-6}
échantillon 8	5.49×10^{-7}	9.27×10^{-7}	5.25×10^{-6}	1.80×10^{-6}	7.38×10^{-7}
échantillon 9	4.34×10^{-7}	8.71×10^{-7}	5.23×10^{-6}	1.78×10^{-6}	6.81×10^{-7}
échantillon 10	6.62×10^{-7}	1.29×10^{-6}	5.53×10^{-6}	1.80×10^{-6}	6.85×10^{-7}

Tableau II-10 : Rapports des interférences du Ba, La, Pr et Nd sur le Ce lors des mesures au MC-ICP-MS.

Le Ba a une influence mineure sur le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ des AMES puisque tous les standards présentés en *figure II-3* sont inclus dans la barre d'erreur de 40 ppm (reproductibilité externe). En perspective, il pourrait être intéressant de tester l'efficacité du dégazage des filaments pour voir la corrélation entre dégazage et quantité de Ba mesuré. Travailler sur la pureté de la solution standard permettrait aussi d'améliorer la reproductibilité des mesures.

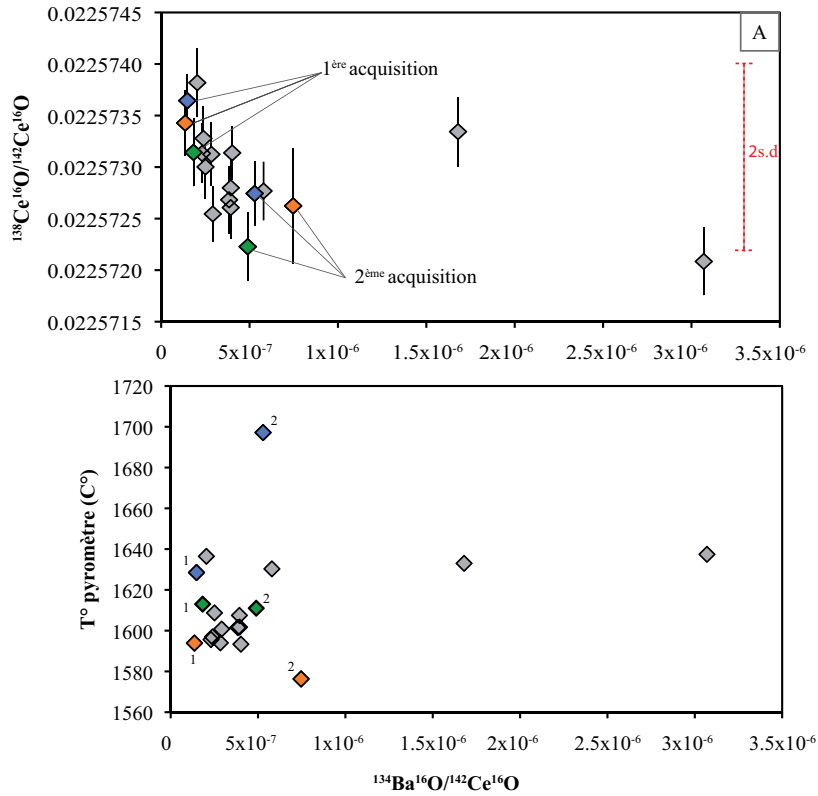


Figure II.3: (A) Rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ corrigés de l'effet de queue de pic du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ vs $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ pour des standards AMES. Le 2σ indique l'écartype (x2) sur la session 9 d'analyse qui correspond à une reproductibilité externe de 40 ppm. (B) La température du pyromètre dans la source du TIMS ($^{\circ}\text{C}$) en fonction du $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ pour les standards AMES de la session 9. Les numéros indiquent une première (1) ou deuxième (2) acquisition pour un même filament (même couleur).

II.3.5. Correction du fractionnement de masse

Les atomes plus légers sont préférentiellement évaporés par rapport aux atomes plus lourds. Par conséquent en début d'acquisition les isotopes légers sont émis plus facilement que les lourds. Il en résulte un fractionnement de masse qui peut être corrigé suivant différentes lois. La loi exponentielle appliquée au Ce s'exprime de la manière suivante, d'après Hart et Zindler (1989):

$$\frac{\left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_M}{\left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_T} = b \left(\frac{\left(\frac{^{136}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_M}{\left(\frac{^{136}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_T} \right)^a$$

Avec qui M correspond au rapport mesuré tandis que T correspond au rapport théorique. Les termes a et b sont exprimés suivant la loi exponentielle comme suit :

$$a = \frac{\ln\left(\frac{m^{138}\text{Ce}}{m^{142}\text{Ce}}\right)}{\ln\left(\frac{m^{136}\text{Ce}}{m^{142}\text{Ce}}\right)}$$

$$b = 1$$

Sachant que m représente la masse de chaque isotope. La valeur du rapport $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ théorique est de 0.01688 (Makishima et al., 1987).

II.3.6. Correction du fractionnement de l'oxygène

Comme le Ce est mesuré sous forme oxyde, il est nécessaire de corriger le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ du CeO formé avec les isotopes mineurs de l'oxygène (^{17}O et ^{18}O). Plusieurs possibilités existent concernant la correction de la contribution de l'oxygène :

Prendre des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ atmosphériques fournis dans la littérature (Tanaka et Masuda, 1982).

Déterminer les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ par mesure directe en utilisant le Pr qui est mono isotopique. Dans ce cas la moyenne obtenue en PrO^+ est utilisée pour corriger les rapports isotopiques du Ce (Makishima et al., 1987).

Déterminer le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ *in situ* en utilisant un calcul itératif qui intègre la loi de discrimination de masse avec les mesures directes du $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$ et $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ (Makishima et al., 1987; Willbold, 2007a).

C'est la troisième méthode de détermination *in situ* que nous avons retenu après avoir essayer les différentes corrections lors d'une séquence d'analyses. La correction *in situ* est celle qui donne la meilleure reproductibilité externe. La correction d'oxygène se fait par calcul itératif du rapport R^{18} ($= ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; Makishima et Nakamura, 1991; Willbold, 2007). L'équation du R^{18} est exprimée de la façon suivante:

$$R^{18} = \frac{\left(\frac{I^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}_{\text{mesuré}}}{I^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}_{\text{mesuré}}}\right) \times \left(\frac{^{136}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}\right)_{\text{cst}}}{\left(\frac{m(^{136}\text{Ce}) + m(^{16}\text{O})}{m(^{142}\text{Ce}) + m(^{18}\text{O})}\right)^{\alpha 2}}$$

Avec $\alpha_1=0$ lors de la première itération (cycle 1) puis pour chaque cycle suivant, α est calculé comme dans l'équation qui suit:

$$\alpha_2 = \frac{\ln\left(\frac{(^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{cst}}}{I(^{136}\text{Ce}^{16}\text{O})_{\text{mesuré}}/(^{142}\text{Ce}^{16}\text{O})_{(1)}}\right)}{\ln\left(\frac{m(^{136}\text{Ce})+m(^{16}\text{O})}{m(^{142}\text{Ce})+m(^{16}\text{O})}\right)}$$

Le $(^{142}\text{Ce}^{16}\text{O})_{(1)}$ est lui aussi recalculé à chaque cycle en fonction du α précédent :

$$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}_{(1)} = I^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}_{\text{mesuré}} - I^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}_{\text{mesuré}} \times \left[\frac{(^{140}\text{Ce})_{\text{cst}}}{(m(^{140}\text{Ce})+m(^{16}\text{O}))^{\alpha_2}} \right] \quad (3)$$

Les termes constants dans ces différentes équations sont : $m(^{136}\text{Ce})=135.90718$; $m(^{140}\text{Ce})=139.905484$; $m(^{142}\text{Ce})=141.9093$; $m(^{16}\text{O})=15.994915$; $m(^{18}\text{O})=17.99916$; $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=7.9583$ et $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=0.01688$.

Le cycle de calcul est réitéré jusqu'à ce que la dérive de α ($\alpha_7/\alpha_6 - 1$) soit proche de zéro ($\approx 1 \times 10^{-8}$), soit en pratique 7 fois. La dernière valeur de R^{18} est utilisée pour corriger du fractionnement de l'oxygène le rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ que l'on exprime.

II.3.7. Correction de l'effet de queue de pic du ^{140}Ce (tailing)

L'effet de queue de pic (ou tailing) est un phénomène observé avec certains systèmes isotopiques comme l'U ou le Th (Thirlwall, 2001; Deschamps et al., 2003). Cet effet est dû aux grandes différences d'abondances des isotopes de l'élément. Le pic de l'isotope majeur interfère sur les autres isotopes de masses inférieures. L'amplitude de la queue de pic est principalement déterminée par la sensibilité en abondance de l'instrument. La sensibilité en abondance est déterminée par la mesure de la contribution du ^{238}U à 1 unité de masse, c'est à dire sur la masse 237. Sur le Triton du LMV elle est inférieure à 2 ppm.

Avec le Ce, nous avons constaté qu'il était nécessaire de mesurer le tailing du ^{140}Ce pour corriger les rapports isotopiques $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$. Certains ions du ^{140}Ce perdent une partie de leur énergie cinétique en heurtant des molécules résiduelles dans le tube. Ces ions sont donc plus déviés que les autres par le champ magnétique et augmentent le signal sur les masses plus petites (138 et 136). Par conséquent, nous avons mis au point une méthode d'analyse en double ligne, afin de mesurer les intensités à demi masses et ainsi déterminer l'influence du ^{140}Ce sur le ^{138}Ce et ^{136}Ce que nous souhaitons mesurer précisément. La

configuration des cages pour cette deuxième ligne est montrée dans le *tableau II.6*. Chaque cage est décalée d'une demi masse. L'acquisition dure 8 sec sur la ligne 1 (masses principales) et 4 sec sur la ligne 2 (masses intermédiaires).

On « fitte » une exponentielle avec les signaux mesurés sur les masses 153.5 et 151.5 et on soustrait la contribution calculée en masses 152 et 154. La forme du pic de ^{140}Ce est asymétrique de forme concave. C'est pourquoi il faut calculer les valeurs du tailing sur les masses principales de façon exponentielle (*Figure II.4*). L'interpolation linéaire entre deux points n'est pas correcte puisqu'elle surestime la contribution du tailing (Thirlwall, 2001; Deschamps et al., 2003). Le traitement des données se fait sur le logiciel MatLab avec un programme écrit par Régis Doucelance. Le programme prend en compte toutes les corrections nécessaires.

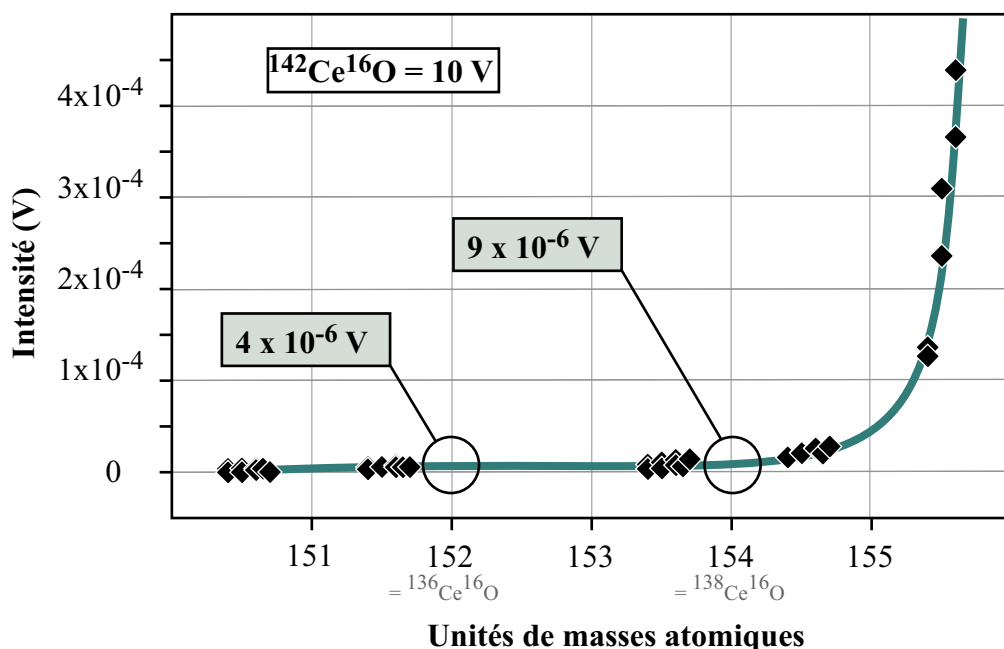


Figure II.4 : Illustration de la courbe exponentielle de la queue de pic (tailing) du $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ sur les masses 154 ($^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$) et 152 ($^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$). Pour déterminer cette courbe précisément les cages sont décalées de la masse principale à +0.4, +0.5, +0.6 et +0.65. Les mesures sont faites avec 2 AMES, l'une avec un temps d'acquisition de 4 sec, l'autre de 8 sec sur chaque masse intermédiaire.

La valeur du tailing est dépendante de l'intensité d'émission. Pour un échantillon passé à 10V en $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$, le signal sur la masse $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ est d'environ 226 mV. La correction à considérer ici est de 9μV (*Figure II-4*). Elle est exprimé en Delta Epsilon Ce ($\Delta\epsilon\text{Ce}$) et correspond à la différence entre le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ brut (sans correction) et le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ corrigé de la contribution du tailing.

Sur la *figure II.5* sont représentées les valeurs de tailing moyen déterminées pour chaque session d'analyse. En regardant la *figure II.5* nous remarquons que le tailing n'est pas

constant. Seule la session 7 a une valeur de tailing quasi nulle. Le changement des cages de faraday du Triton a été fait juste après cette session 7.

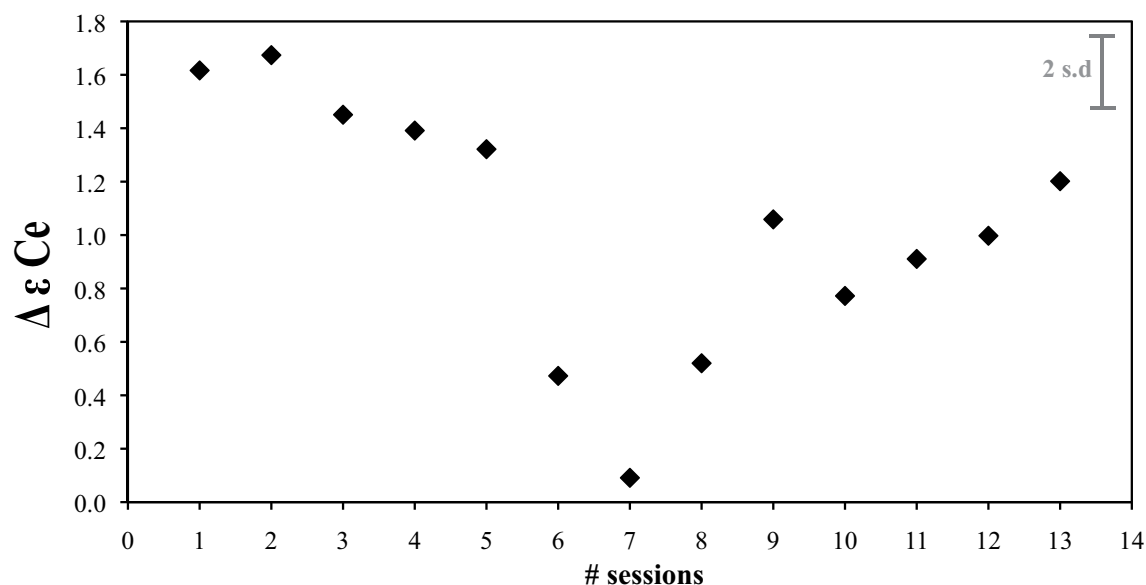


Figure II.5 : Tailing moyen sur les standards AMES pour chaque session d'analyse en Ce. Le 2s.d est de 0.27ϵ .

Dans certains cas, les échantillons sont trop pauvres en Ce pour pouvoir être mesurés en double ligne. Dans ce cas nous appliquons une correction de tailing déterminée par la mesure répétée des standards Ames de la session. La valeur du tailing au sein d'une même session d'analyse est reproductible dans la reproductibilité externe d'une même session qui est de 40 ppm en moyenne.

Lors d'une session d'analyse, le vide de la source a été dégradé volontairement afin de voir si l'intensité du tailing est liée au vide source. La figure II.6 expose les résultats obtenus. On remarque l'absence de corrélation qui indique que l'intensité du tailing n'est pas liée uniquement au vide dans la source. Elle n'est pas non plus liée au vide tube comme illustré dans la figure II.7. Nous pourrions penser que le vide tube ait une influence plus significative sur la valeur du tailing étant donné qu'il est généré par collision des atomes dans le tube. Mais ici, les variations du vide dans le tube sont très petites et donc n'influent pas sur la valeur du tailing.

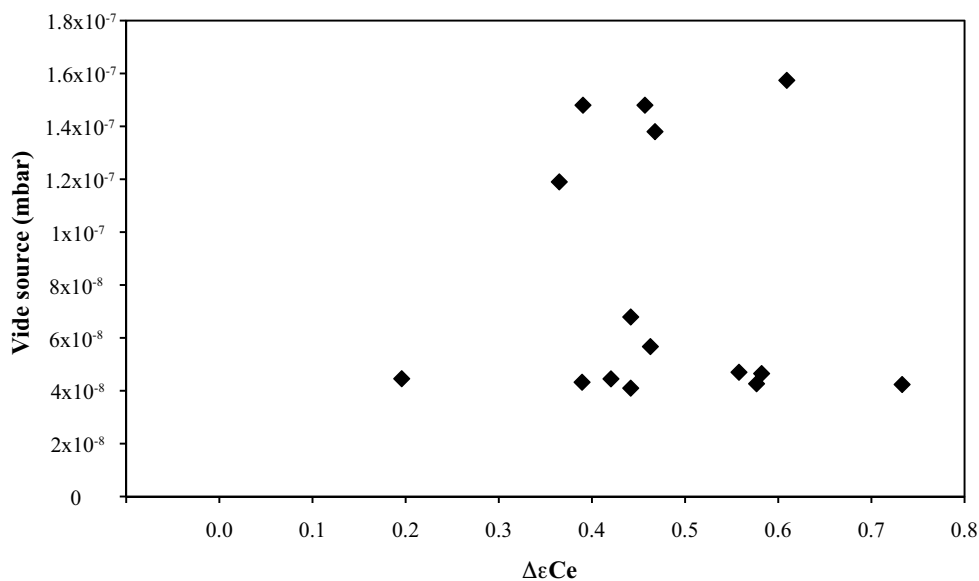


Figure II.6 : Tailing exprimé en $\Delta\epsilon_{Ce}$ sur des standards AMES en fonction du vide source du TIMS (Triton). Toutes les données ont été acquises lors d'une seule et même session.

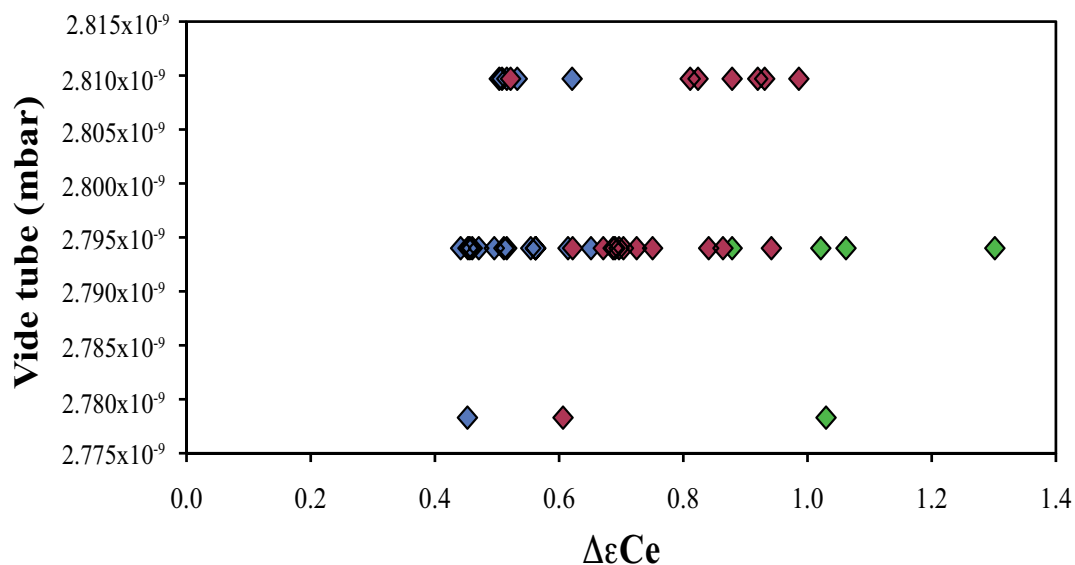


Figure II.7 : Tailing exprimé en $\Delta\epsilon_{Ce}$ sur des standards AMES en fonction du vide tube du TIMS (Triton). Chaque couleur correspond à une session d'analyse.

Les petites variations de position sur la masse de centrage de la cage H1 (masse 158) n'ont pas d'influence sur les variations du tailing comme illustré sur la figure II.8 dans laquelle aucune corrélation n'est visible.

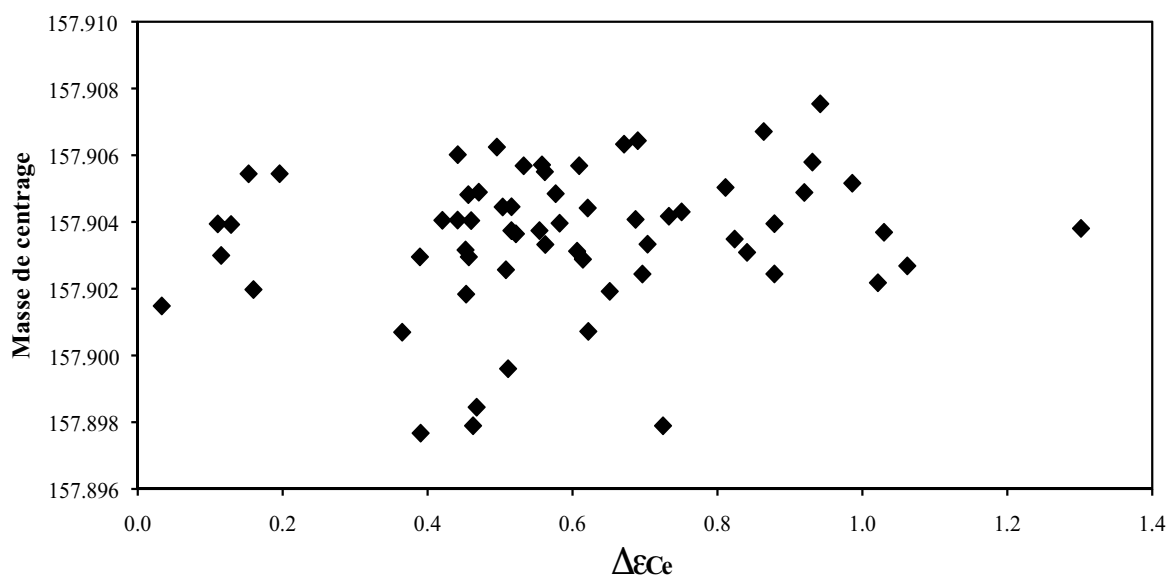


Figure II.8: Tailing sur des standards AMES en fonction de la masse de centrage de la cage H1 (Masse 158 = $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$).

Nous n'avons pas assez de recul sur les analyses de Ce pour déterminer exactement le lien entre les variations du tailing et les différents facteurs étudiés. Probablement qu'il n'y a pas qu'un seul facteur responsable de ces variations mais plusieurs. Au sein d'une même session les variations du tailing restent dans la barre d'erreur des mesures. L'usure des cages joue probablement un rôle bien qu'il soit difficile de l'affirmer pour le moment. Dans tous les cas, il est important de bien définir la valeur du tailing lors de chaque session d'analyse pour mesurer précisément le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$.

II.3.8. Résultats des standards artificiels et standards de roches

II.3.8.a. Standard artificiel AMES

Lors des différentes sessions d'analyse, le même standard artificiel de Ce est mesuré. Ici c'est le standard AMES qui a été fabriqué au *Max-Planck-Institut für Chemie* de Mainz et fourni par Matthias Willbold. C'est notre standard de référence pour les isotopes du Ce. La figure II-9 présente tous les standards AMES mesurés au cours de cette thèse. Les points bleus sont les valeurs brutes du AMES, c'est à dire sans correction du tailing, et les points rouges représentent les valeurs vraies, corrigées du tailing. La ligne noire indique le changement des cages de Faraday du TIMS en janvier 2014. Cette figure illustre bien l'irreproductibilité de la valeur du tailing au cours des différentes sessions.

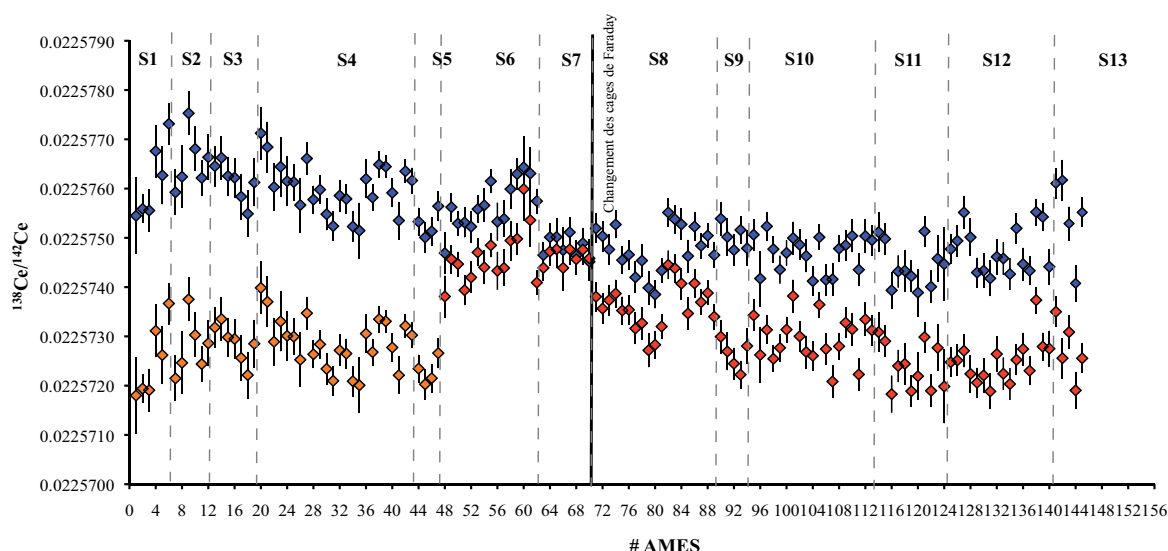


Figure II-9: Rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesuré pour le standard artificiel AMES au cours de cette thèse. La ligne noire indique le changement des cages du TIMS et les lignes pointillées délimitent chaque sessions d'analyse.

Dans la figure II-10-A, sont aussi représentées toutes les valeurs du AMES obtenues au cours de cette thèse session par session. Le changement des cages a été fait après la session 7, comme indiqué dans la figure II-9. On remarque que la valeur du rapport isotopique $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ est plus élevée pour les deux sessions précédant le changement des cages. Cette augmentation du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ du standard AMES juste avant le changement des inserts en carbone doit être lié à l'usure des cages. En comparaison de ce que l'on peut observer avec le Nd ou le Sr, on ne remarque pas de dérive linéaire dans le temps et un changement net du rapport isotopique du standard après le changement de cages. Nous avons fait le choix de normaliser les moyennes de chaque session à la moyenne des standards de la session 7 et d'appliquer cette différence à chaque donnée individuelle (figure II-10-B). La valeur du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ lors de la session 7 est de 0.0225746 (tableau II-11). Cette valeur est très proche de celle obtenue par Willbold, (2007) qui est de 0.0225749 ± 5 (2s.d. ; après conversion du rapport $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ avec le rapport constant $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ de 0.01688). Une fois les données corrigées du tailing, la valeur $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ moyenne du standard AMES est de 0.0225731 ± 17 (2s.d ; n=145), ce qui donne une reproductibilité externe de 77 ppm (2σ ; figure II-10-A). Notre valeur du standard AMES est en accord avec celle publiée par Willbold, (2007). Une fois les valeurs normalisées à la valeur de référence, le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ moyen du AMES est de 0.0225746 ± 9 (2s.d ; $2\sigma = 41$ ppm ; figure II-10-B). Dans le tableau II-11 sont données les valeurs moyennes du AMES pour chaque session d'analyse. Toutes les données du standard AMES sont en annexe de ce chapitre.

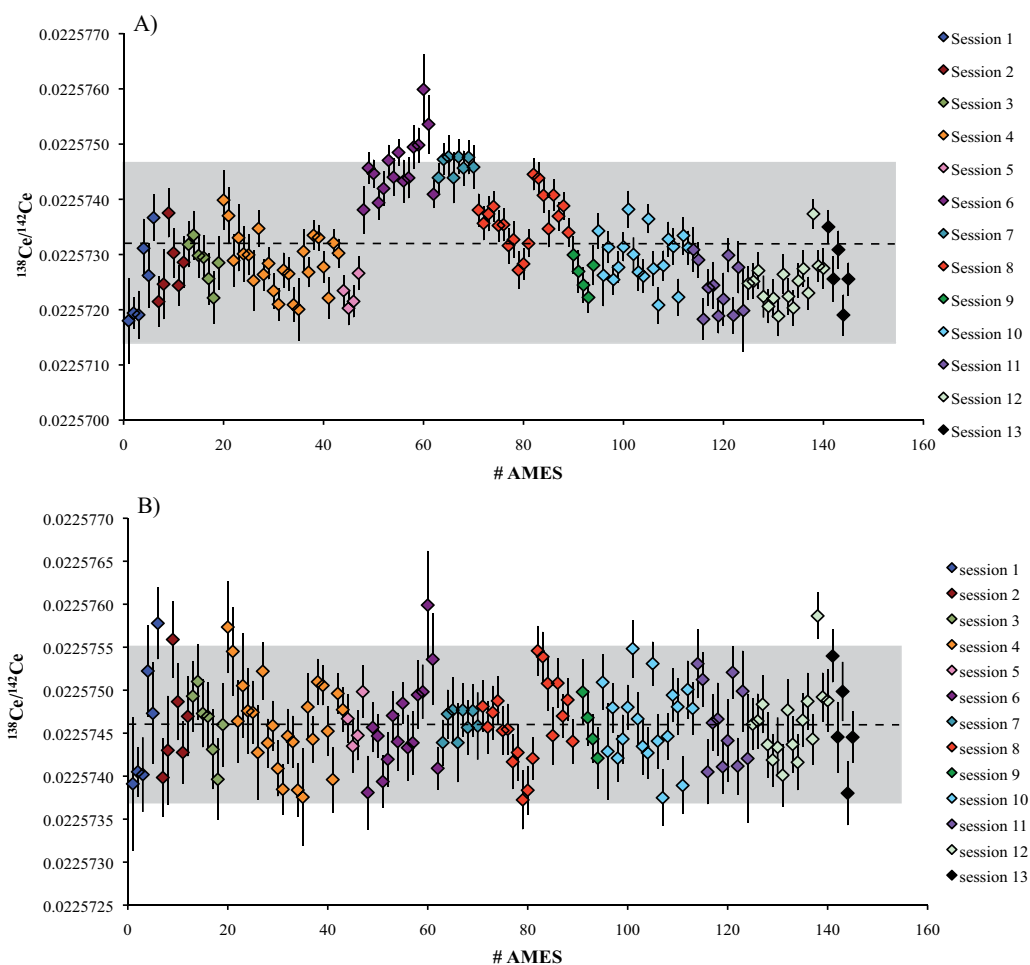


Figure II-10: A) Rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesurés pour le standard AMES corrigé du tailing. B) Rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesurés pour le standard AMES une fois la normalisation à la session 7 appliquée. Les lignes pointillées indiquent la valeur moyenne du AMES et la zone grisée l'erreur externe (2s.d).

Un standard AMES a été analysé après avoir suivi toutes les étapes de séparation chimique de la même manière que les échantillons. Il a été analysé pendant la session 8 (numéro 79 dans les graphiques). Sa valeur en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ est de 0.0225737 ± 3 , qui est identique à une valeur de AMES n'ayant pas suivi le protocole chimique.

II.3.8.b. Standard artificiel JMC-304

Afin de pouvoir comparer nos mesures isotopiques du Ce avec celles des publications antérieures à 2007, nous avons analysé le standard artificiel JMC-304. Il nous a été fourni par Masaharu Tanimizu (JAMSTEC). Ce standard est le standard de Ce utilisé lors des premières études portant sur les rapports isotopique du Ce dans les années 1980-1990 (Tanaka et Masuda, 1982; Shimizu et al., 1984; Masuda et al., 1988; Shimizu et al., 1988; Shimizu et al.,

1990; Amakawa et al., 1991; Makishima et Nakamura, 1991; Shimizu, Sawatari et Kawata, 1992; Shimizu et al., 1996; Lee et al., 2001; Lee et al., 2001; Tanimizu et Tanaka, 2002; Tanimizu et al., 2004; Hayashi et al., 2004; Tazoe et al., 2007). Nos résultats pour le JMC-304 sont donnés dans le *tableau II-11* et présentés dans la *figure II-11-A*. Dans la *figure II-11-B* nos données sont comparées aux valeurs du JMC-304 de la littérature. Toutes les valeurs de la littérature sont recalculées en utilisant $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$. Nous remarquons que les valeurs du JMC-304 représentent une large gamme. Nous attribuons ces variations à l'utilisation de lots de JMC-304 différents. Nous ne pouvons exclure une hétérogénéité isotopique dans le standard ainsi que des variations dans la détermination du tailing. Aucune indication sur le lot de notre JMC-304 ne nous a été fournie. La valeur moyenne en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ que l'on reporte pour le JMC-304 utilisé ici est 0.0225707 ± 11 (cf. *Tableau II-11*).

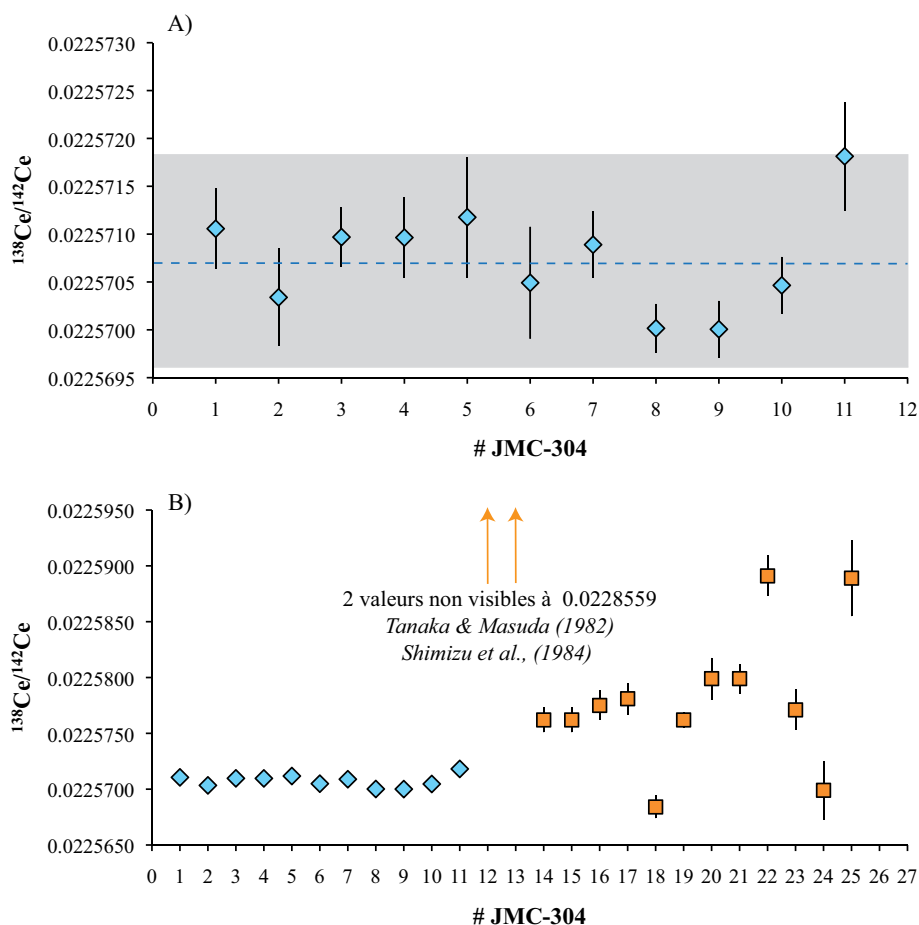


Figure II-11: A) Rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesurés pour le standard JMC-304 corrigés du tailing et normalisés. Ligne pointillée = moyenne ; zone grisée = 2s.d. B) Rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ mesurés dans cette étude pour le JMC-304 comparés aux valeurs de la littérature (Tanaka et Masuda, 1982; Shimizu et al., 1984; Masuda et al., 1988; Shimizu et al., 1988; Shimizu et al., 1990; Amakawa et al., 1991; Makishima et Nakamura, 1991b; Shimizu, Sawatari et Kawata, 1992; Shimizu et al., 1996; Lee et al., 2001; Lee et al., 2001; Tanimizu et Tanaka, 2002; Tanimizu et al., 2004; Hayashi et al., 2004; Tazoe et al., 2007).

II.3.8.c. Standards de roche : BCR-2 et BHVO-2

Tout au long de la thèse, des standards de roches (BCR-2 et BHVO-2) ont régulièrement été analysés après avoir suivi la même séparation chimique que les échantillons. Les résultats de ces analyses sont représentés graphiquement dans la *figure II-12* et donnés dans le *tableau II-11*. La valeur moyenne en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ obtenue sur des mesures répétées du standard BCR-2 est de 0.0225663 ± 7 (2s.d ; n = 8). Pour le BHVO-2 la moyenne est de 0.0225645 ± 16 (2s.d ; n = 12).

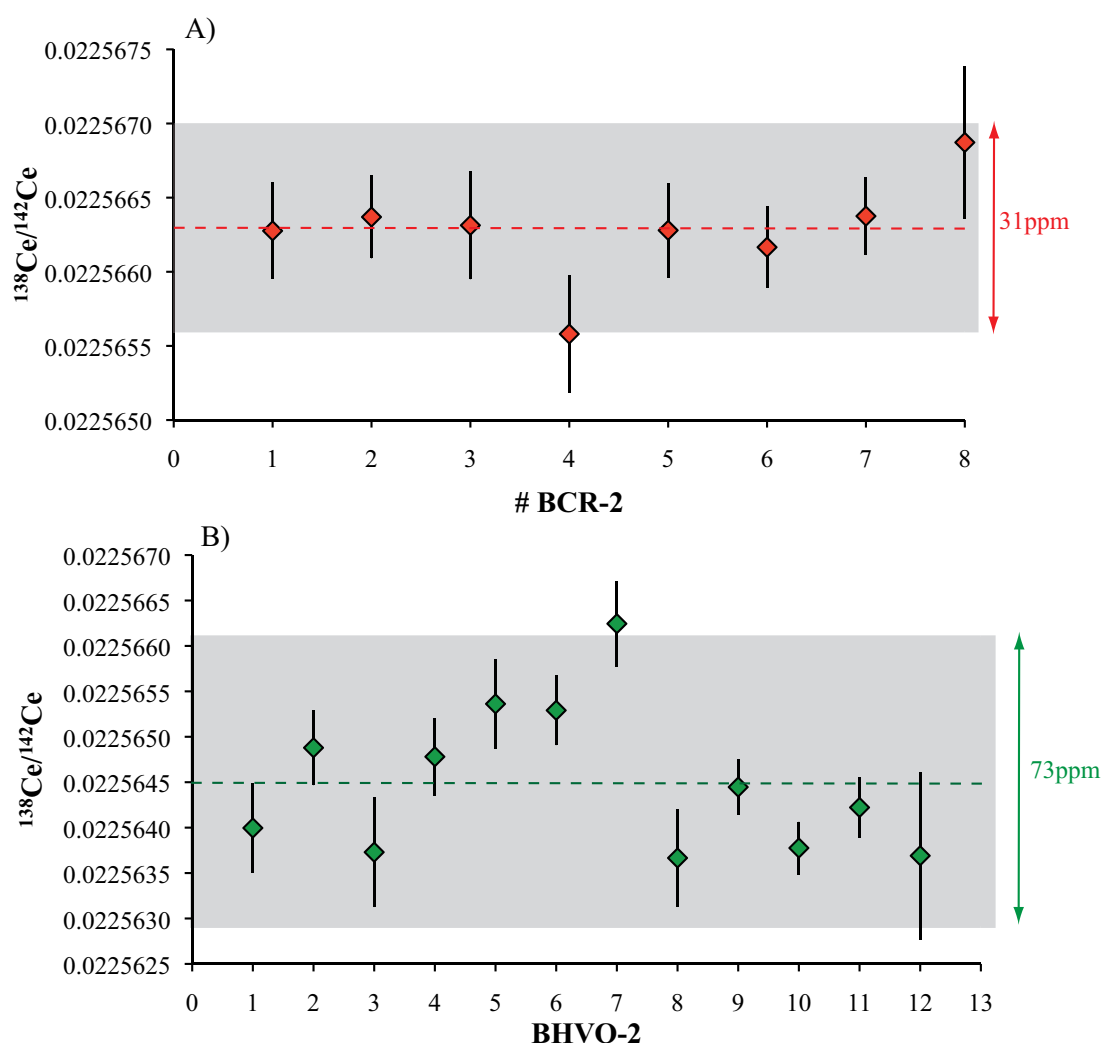


Figure II-12 : Représentation graphique des résultats obtenus en isotopes du Ce ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$) pour les standards de roches BCR-2 (A) et BHVO-2 (B). Ligne pointillé = moyenne et zone grisée = 2s.d (31 ppm pour BCR-2 et 73 ppm pour BHVO-2).

AMES	session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.d.	ε_{Ce}	2 s.d.
Ames	1 (n = 6)	0.0225725	0.0000015	3.15	0.68
Ames	2 (n = 6)	0.0225728	0.0000011	3.27	0.51
Ames	3 (n = 7)	0.0225729	0.0000008	3.31	0.31
Ames	4 (n = 24)	0.0225729	0.0000010	3.31	0.45
Ames	5 (n = 4)	0.0225723	0.0000006	3.06	0.24
Ames	6 (n = 15)	0.0225746	0.0000011	4.08	0.50
Ames	7 (n = 8)	0.0225746	0.0000003	4.09	0.14
Ames	8 (n = 19)	0.0225736	0.0000009	3.64	0.41
Ames	9 (n = 5)	0.0225726	0.0000006	3.21	0.27
Ames	10 (n = 19)	0.0225730	0.0000009	3.35	0.40
Ames	11 (n = 11)	0.0225724	0.0000010	3.10	0.42
Ames	12 (n = 16)	0.0225725	0.0000009	3.14	0.39
Ames	13 (n = 5)	0.0225727	0.0000012	3.24	0.54
Moyenne AMES \pm 2 s.d.	(n = 145)	0.0225731\pm17		3.42\pm0.77	
JMC-304	session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ε_{Ce}	2 s.e.
JMC-304	7	0.0225711	0.0000004	2.51	0.19
JMC-304	7	0.0225703	0.0000005	2.19	0.23
JMC-304	7	0.0225710	0.0000003	2.47	0.14
JMC-304	7	0.0225710	0.0000004	2.47	0.19
JMC-304	7	0.0225712	0.0000006	2.56	0.28
JMC-304	7	0.0225705	0.0000006	2.26	0.26
Moyenne S7 \pm 2 s.d.	(n = 6)	0.0225708	0.0000007	2.41	0.30
JMC-304	8	0.0225709	0.0000003	2.43	0.15
JMC-304	8	0.0225700	0.0000003	2.05	0.11
JMC-304	8	0.0225700	0.0000003	2.04	0.13
Moyenne S8 \pm 2 s.d.	(n = 3)	0.0225703	0.0000010	2.17	0.45
JMC-304	10	0.0225705	0.0000003	2.24	0.13
JMC-304	11	0.0225718	0.0000006	2.84	0.28
Moyenne JMC-304 \pm 2 s.d.	(n = 11)	0.0225707\pm11		2.37\pm0.48	
BCR-2	session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ε_{Ce}	2 s.e.
BCR-2 Dup	4	0.0225663	0.0000003	0.39	0.14
BCR-2 Dup	4	0.0225664	0.0000003	0.43	0.12
BCR-2 rerun	6	0.0225663	0.0000004	0.40	0.16
BCR-2 Dup	7	0.0225656	0.0000004	0.08	0.18
BCR-2 Dup	7	0.0225663	0.0000003	0.39	0.14
BCR-2 rerun	10	0.0225662	0.0000003	0.34	0.12
BCR-2 rerun	10	0.0225664	0.0000003	0.43	0.12
BCR-2 rerun	10	0.0225669	0.0000005	0.65	0.23
Moyenne BCR-2 \pm 2 s.d.	(n = 8)	0.0225663\pm7		0.39\pm0.31	
BHVO-2	session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ε_{Ce}	2 s.e.
BHVO-2 Dup.	2	0.0225649	0.0000004	-0.23	0.18
BHVO-2 rerun	2	0.0225640	0.0000005	-0.62	0.22
BHVO-2 rerun	2	0.0225637	0.0000006	-0.74	0.27
BHVO-2 Dup.	2	0.0225648	0.0000004	-0.27	0.19
BHVO-2 rerun	2	0.0225654	0.0000005	-0.02	0.22
BHVO-2 Dup.	3	0.0225653	0.0000004	-0.05	0.17
BHVO-2 Dup.	3	0.0225662	0.0000005	0.37	0.21
BHVO-2 Dup.	3	0.0225637	0.0000005	-0.77	0.24
BHVO-2 Dup.	4	0.0225644	0.0000003	-0.42	0.14
BHVO-2 rerun	10	0.0225638	0.0000003	-0.72	0.13
BHVO-2 Dup.	11	0.0225642	0.0000003	-0.52	0.15
BHVO-2 rerun	11	0.0225637	0.0000009	-0.76	0.41
Moyenne BHVO-2 \pm 2 s.d.	(n = 12)	0.0225645\pm16		0.40\pm0.73	

Tableau II-11 : Résultats des isotopes du Ce obtenus au cours de cette thèse pour les standards artificiels AMES et JMC-304 et pour les standards de roches BCR-2 et BHVO-2. Le détail de toutes les valeurs du AMES est donné en annexe de ce chapitre. L'indice « Dup » indique une mesure faite sur un échantillon dissous plusieurs fois et l'indice « rerun » lorsque c'est un deuxième dépôt d'un même échantillon ou une deuxième acquisition du même dépôt. Les valeurs sont normalisées à la valeur de référence du AMES (voir texte). Les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont exprimés en ε_{Ce} en utilisant la valeur de référence CHUR déterminée lors de cette étude $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (Bellot et al., 2015). Pour le détail concernant les erreurs, se référer à la section II.3.9 de ce chapitre.

II.3.8.d. Standard artificiel de Nd : JNdi

Pour certains échantillons du bassin des Mariannes ainsi que pour les laves des Mariannes et les sédiments du site 801, des mesures de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ont été faites en complément des mesures en Ce. Le Nd de l'échantillon a été récupéré sur la même dissolution que celle du Ce. Lors de la séparation en 2-MLA, le Nd est récupéré avant le Ce, puis une dernière colonne de résine LnSpec permet de purifier la fraction Nd de toute présence de Sm. Les analyses isotopiques ont été faites sur le TIMS entre la session 8 et 9 et avant les sessions 12 et 13 de Ce. Le standard artificiel Nd utilisé est le JNdi-1, dont les valeurs sont représentées dans la *figure II-13*. La moyenne obtenue pour le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des 14 standards JNdi est de 0.512107 ± 4 (2s.d ; $2\sigma = 9$ ppm).

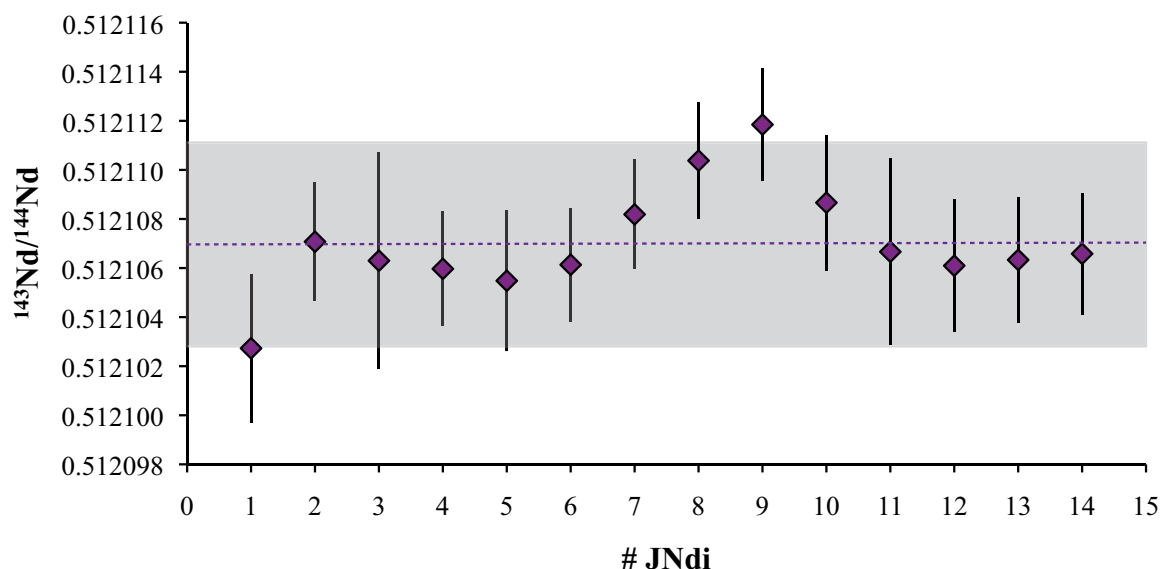


Figure II-13 : Rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurés pour le standard JNdi-1 sur deux sessions d'analyse différentes. Ligne pointillée = moyenne et la zone grisée = 2s.d.

II.3.9 ; Calcul d'incertitude

Une mesure isotopique correspond à 360 intégrations. Un premier traitement statistique écarte les données aberrantes (écrêtage à 2 sigmas).

L'erreur type de la mesure correspond à 2 fois l'écart type de la moyenne $2s.e/\sqrt{N}$: cette erreur est appelée erreur interne.

Lorsque la mesure d'un même échantillon est répétée plusieurs fois, dans ce cas on exprime son erreur comme $2s.d$, et cela correspond à 2 fois l'écart-type des valeurs obtenues pour chaque mesure de l'échantillon. Cette erreur correspond à la reproductibilité externe. Elle peut être exprimée en ppm ou en ϵ .

II.4 Perspectives analytiques

Nous avons remarqué que l'émission du Ce ne dépend pas forcément de la quantité chargée. En effet certains échantillons très pauvres en Ce émettent très bien avec un signal stable, tandis que des échantillons plus riches en Ce pour lesquels une acquisition double peut être faite s'épuisent rapidement. Dans ce cas, la qualité des pieds de filaments (ici nous les recyclons), les points de soudure...etc., sont des facteurs qui doivent jouer un rôle sur l'émission du Ce. Il sont difficilement contrôlables mais approfondir les tests serait intéressant.

Les premiers tests d'émission du Ce avec activateur de Ta en suspension n'ont pas été concluants, principalement à cause d'interférences liées à l'activateur et/ou à l'acide HF utilisé. La préparation d'un activateur de Ta très pur permettrait d'avoir une belle émission du Ce et ainsi de pouvoir mesurer des échantillons plus pauvres en Ce.

Les mesures isotopiques du Ce sur MC-ICP-MS (Neptune +) ont été testées au LMV. Le ^{140}Ce peut être mesuré tout en gardant un signal sur la masse 142 d'environ 10V grâce à une résistance de $10^{10}\Omega$ sur la masse 140 et des résistances $10^{11}\Omega$ sur toutes les autres masses. La correction du fractionnement de masse peut être faite en utilisant le rapport $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ qui est mesuré plus précisément que le $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ à cause de la différence d'abondance des isotopes. Cependant, la masse 136 n'est pas seulement interférée par le ^{136}Ba mais aussi par le ^{136}Xe (8.87% du Xe total) provenant du plasma. La mesure du ^{131}Xe en cage axiale pendant un temps d'intégration de 4s permet de corriger du ^{136}Xe sur la masse 136. Dans ce cas, la reproductibilité du rapport $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ est de 100 ppm. D'après ces premiers tests, le TIMS apparaît tout de même être plus adapté à la mesure isotopique du $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$. L'utilisation d'un TIMS ayant différentes résistances ($10^{10}\Omega/10^{11}\Omega/10^{12}\Omega$) permettrait de pouvoir augmenter le signal sur le ^{136}Ce et le ^{138}Ce ainsi que de mesurer le ^{140}Ce .

<p>CHAPITRE III L'ARC DES PETITES ANTILLES</p>
--

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'apport sédimentaire dans les laves de l'arc des Petites Antilles ; le contexte géologique de l'arc sera décrit ainsi que les échantillons. Ce travail a donné lieu à une publication scientifique. L'article est intégré au chapitre, puis une discussion complémentaire est présentée.

III.1. Contexte général

L'arc des petites Antilles est localisé à l'est de l'Amérique Centrale, le long de la bordure orientale de la plaque Caraïbe, entre 12°N et 18°N de latitude et à environ 62°O de longitude (*figure III-1*). Cet arc doit son existence à la subduction de la plaque océanique Atlantique sous le plateau océanique caraïbe, s'effectuant à une vitesse de 2.1 à 2.2 cm/an (Jordan, 1975; Minster et Jordan, 1978). Il mesure environ 800km de long pour un rayon de courbure de 450 km.

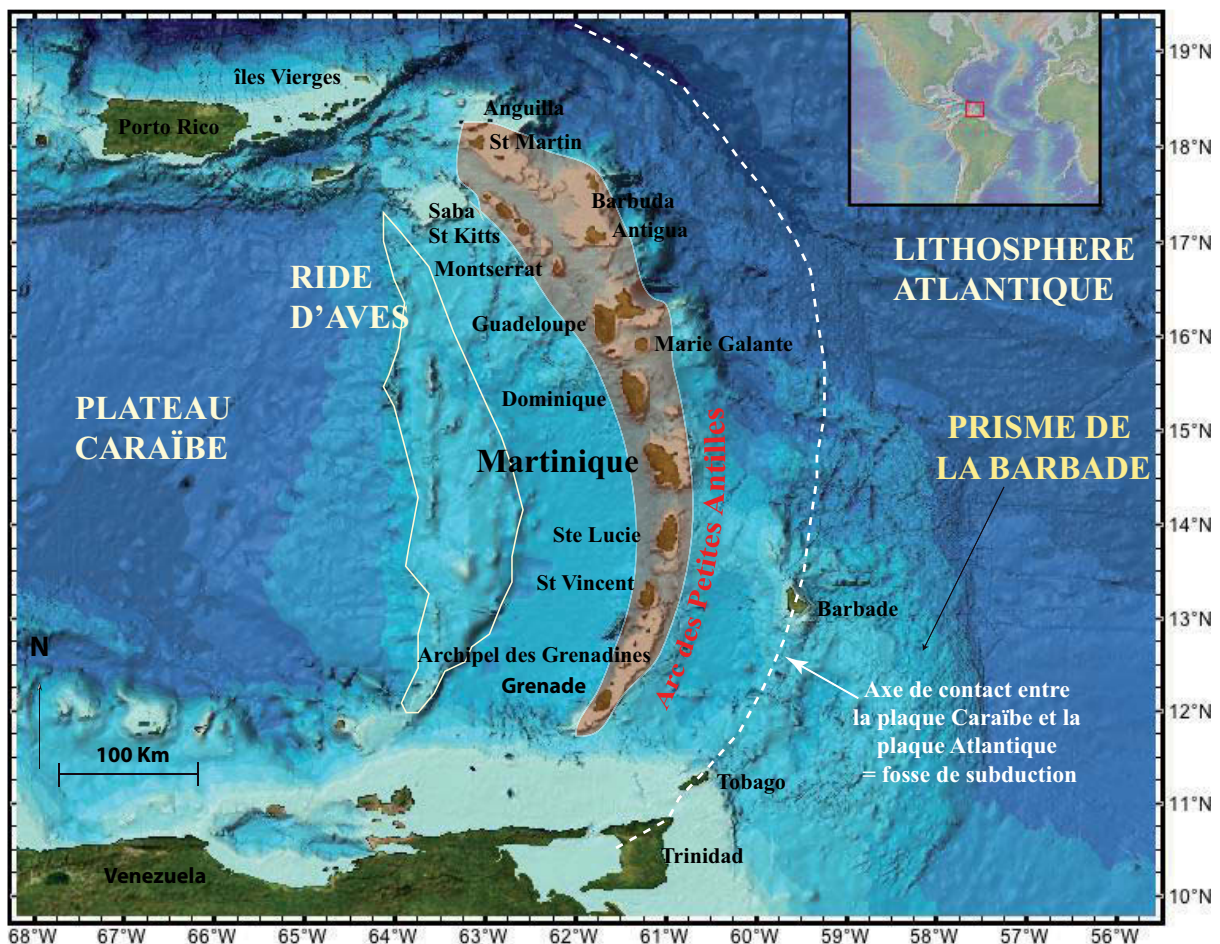


Figure III-1 : Carte bathymétrique et topographique de la région Caraïbe (source : GeoMapApp).

La plaque caraïbe peut-être qualifiée de plateau océanique car elle est constituée d'une croûte océanique épaissie par de vastes épanchements basaltiques sur plusieurs kilomètres d'épaisseur. L'origine de sa formation reste cependant débattue dans la littérature : une hypothèse explique sa formation par un épisode de rifting suivi d'un d'épaississement lié à l'activité d'un point chaud (Meschede et Frisch, 1998) ; une autre l'explique par la migration du plateau océanique formé au préalable par l'activité du point chaud des Galapagos (Pindell et Barrett, 1990). A l'ouest du plateau caraïbe, la ride d'Aves est un relief sous-marin séparé de l'arc des Petites Antilles par le bassin de Grenade. D'après plusieurs auteurs (Bouysse et al., 1985; Pinet et al., 1985; Bouysse, 1988; Speed et Walker, 1991), cette ride correspond à un arc rémanent de l'activité volcanique ayant eu lieu au Crétacé supérieur et au Paléocène.

Le contact entre la plaque caraïbe et la croûte atlantique est parallèle à l'arc récent et se trouve à environ 170 km à l'est de ce dernier (Bouysse et al., 1990). Cet axe de contact correspond à la fosse de subduction (*figure III-1 et 2*) et il est très escarpé à partir de l'île de la Désirade jusqu'au passage d'Anegada. Sa profondeur atteint plus de 5000m au niveau du sud de Porto Rico (Bouysse et al., 1990). Depuis la Guadeloupe, en direction du sud, la fosse est comblée par une couverture sédimentaire d'épaisseur croissante: le prisme d'accrétion de la Barbade.

La croûte Atlantique sur laquelle repose le prisme de la Barbade, qui est subduite sous le plateau caribéen, est datée du Crétacé. Les anomalies magnétiques du plancher océanique sont représentées sur la *figure III-2*. L'anomalie magnétique 34 indique la fin de la longue période de polarité normal du Crétacé (Westbrook et al., 1984). Elle est datée à 84 Ma (Lowrie et Alvarez, 1981).

L'anomalie 34 étant bien identifiée le long de la fosse, et en se basant sur une vitesse de subduction de 2.2 cm/an, l'âge de la croûte atlantique entrant en subduction est ainsi estimé entre 83 Ma (Campanien inférieur) et 105 Ma (Albien supérieur) au niveau des latitudes de Saba et Saint Vincent respectivement (*figure III-2* ; Carpentier, 2007).

L'arc insulaire, actif depuis au moins le Crétacé inférieur (Bouysse, 1988), présente une histoire volcanique complexe. Il est divisé en deux branches distinctes: l'arc externe, (correspondant à l'arc ancien), et l'arc interne (correspondant à l'arc récent) qui se rejoignent au niveau du sud de l'île de la Martinique (*figure III-3*).

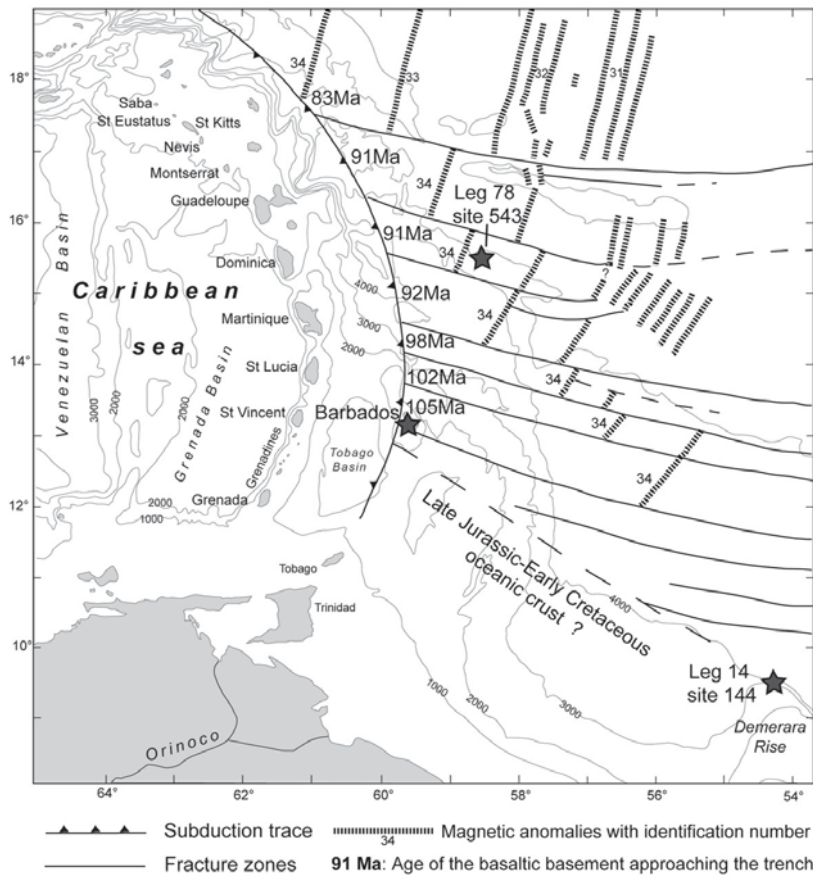


Figure III-2: Carte schématique de la bathymétrie de la région étudiée montrant les principales anomalies magnétiques du plancher océanique Atlantique ainsi que les zones de fracture (modifiée d'après Speed et al., 1984 par Carpentier et al., 2008). L'âge de la croûte entrant en subduction est indiqué. Les localisations des sites de forage DSDP 543, 144 et de la Barbade sont indiquées par les étoiles.

L'activité volcanique de l'arc ancien, a duré de l'Eocène inférieur à l'Oligocène. Le front volcanique de l'arc ancien est repérable depuis Grenade au sud, jusqu'à Anguilla au nord. Après cette période d'activité volcanique, s'ensuivit une période de faible magmatisme causée par la subduction d'une ride asismique (Bouysse et Westercamp, 1988; Bouysse et al., 1990). Les rides asismiques se distinguent des rides médio-océaniques par l'absence de sismicité, et ne constituent pas des limites de plaques. Les plaques océaniques sont loin d'être uniformes elles sont souvent accidentées et présentent des reliefs de nature et de taille différentes (Bouysse, 1988). Lorsqu'une ride asismique est subduite, il en résulte des modifications importantes de la géométrie de l'arc volcanique, de la production magmatique et/ou de la sismicité de la zone (Bouysse et Westercamp, 1988). Aux Petites Antilles, durant la subduction de la ride, l'activité de l'arc ancien est arrêtée. Néanmoins cet arrêt de l'activité volcanique n'est pas généralisé. En effet, une faible activité volcanique se poursuit sur les îles de la Martinique, de Sainte Lucie et de Cariacou dans l'archipel des Grenadines (Bouysse et Garrabé, 1984), formant ainsi l'arc intermédiaire (en violet sur la figure III-3). La partie septentrionale de l'arc a été décalée vers l'ouest par rapport à l'arc ancien, par effet de butée du segment flottable (la ride asismique) contre le front rigide de la plaque chevauchante (Bouysse et Westercamp, 1988). L'activité volcanique de l'arc reprend par la suite, avec un décalage de la moitié nord du front de l'arc, d'une cinquantaine de kilomètres vers l'ouest. Il

en résulte la formation de la dépression de Kallinago, s'étendant du nord de la Guadeloupe jusqu'aux îles de Saba et Saint Martin (*figure III-3*).

De Grenade à la Martinique, l'activité volcanique récente et ancienne de l'arc, sont superposées. Les îles aux nord de la Martinique, faisant partie de l'arc ancien, sont majoritairement recouvertes de sédiments calcaires, ce qui leur vaut d'être nommées les « Antilles calcaires » (en jaune sur la *figure III-3*). La Martinique, de part sa position centrale dans l'arc, est un lieu particulier puisque l'activité volcanique des trois arcs (ancien, intermédiaire et récent) y est présente.

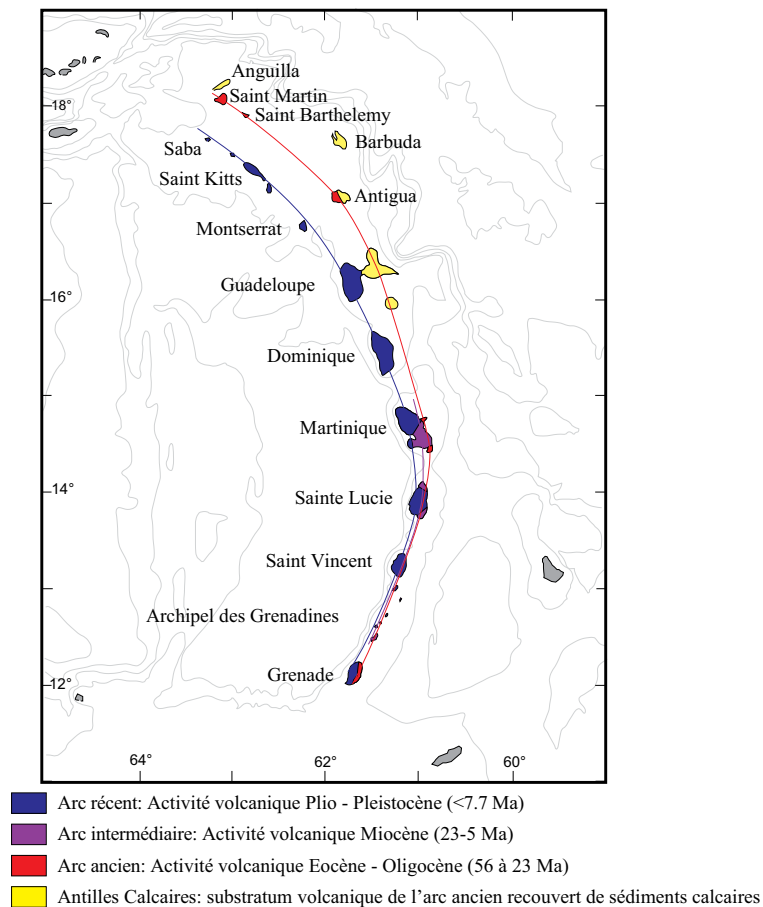


Figure III-3: Activité volcanique de l'arc au cours du temps, modifiée d'après Labanieh (2009).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi de travailler sur des échantillons parfaitement documentés. C'est pourquoi, grâce à une collaboration avec Catherine Chauvel (Université de Grenoble, laboratoire ISTERRE) nous avons eu accès à des laves de la Martinique, ainsi qu'à des sédiments du site de forage DSDP 144 (Deep Sea Drilling Project 144). Les laves ont été étudiées par S. Labanieh (Labanieh, 2009; Labanieh et al., 2010; Labanieh et al., 2012), et les sédiments par M. Carpentier (Carpentier, 2007; Carpentier et al., 2008; Carpentier et al., 2009). Cela nous a permis de travailler sur des

échantillons dont la caractérisation chimique (majeurs et traces) et isotopique (Sr, Nd, Hf et Pb) avait déjà été réalisée.

III.2. Les sédiments du site DSDP 144

Le prisme de la Barbade constitue l'un des exemples les plus remarquables de prisme d'accrétion. Son épaisseur augmente du nord (latitude 19°) au sud (latitude 11°) de l'arc, passant de 200 m à 11 km d'épaisseur. L'île de la Barbade constitue l'unique partie émergée du prisme, dont l'épaisseur, à cet endroit, atteint les 20 km (Westbrook, 1975). Ce gradient d'épaisseur nord-sud des sédiments en front d'arc est attribué à la diminution des apports détritiques venant du continent sud-américain au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce dernier (Westbrook et al., 1984). De plus, la surface de la croûte océanique n'étant pas homogène (Rides de Tiburon et de Barracuda), le relief limite le transport des sédiments vers le nord de l'arc.

Les fleuves Amazone et Orénoque, qui drainent les produits d'érosion d'une grande partie du continent sud-américain (notamment les cratons précambriens guyanais et brésiliens), sont les principales sources de sédiments détritiques se déposant au large de l'arc des Petites Antilles.

III.2.1. Sites de forage

Les sites de forage DSDP 543, DSDP 144 et l'île de la Barbade sont reportés sur la *figure III-4* ; ils ont été largement étudiés précédemment (Hayes, 1972; White et al., 1985; Ben Othman et al., 1989). L'étude la plus récente, et la plus complète, traite 79 échantillons provenant de ces trois sites (Carpentier et al., 2008; Carpentier et al., 2009). Il a été mis en évidence qu'une participation des sédiments du site 144, à la source des laves, explique les compositions en Pb et Nd des laves du sud de l'arc des petites Antilles. Notamment, les compositions plus radiogéniques en Pb du site 144, par rapport au site 543, suggèrent que ce site est plus représentatif des sédiments subduits participant à la source des laves du Sud de l'arc, qui présentent à la fois les compositions isotopiques les plus hétérogènes et les plus radiogéniques en Pb. C'est pourquoi nous avons focalisé ce travail sur l'étude des sédiments provenant du site 144.

Le site de forage DSDP 144 se situe sur la marge continentale des Guyanes ($9^{\circ}28'N$; $54^{\circ}19'O$), au niveau de la bordure nord du plateau de Demerara (*figure III-2 et III-4*). L'apport principal de matière dans cette zone provient principalement de l'Amazonie, avec un faible apport de l'Orénoque. Ce dernier n'occupe sa position actuelle que depuis le Miocène supérieur (≈ 10 Ma) et par conséquent, son matériel sédimentaire est très probablement accrété au niveau du prisme, et non sous charrié pour entrer en subduction (Carpentier, 2007). Les sédiments du site 144 ont des âges allant de l'Aptien supérieur à l'Oligocène (≈ 115 Ma à 30 Ma). Les forages ont réalisés au niveau du site 144 sous une tranche d'eau de 2957 m ; ils atteignent jusqu'à 327 m de profondeur dans la couche sédimentaire (Erbacher et al., 2004).



Figure III-4: Carte bathymétrique de la région Caraïbe montrant le front de déformation du prisme ainsi que le front de subduction avec l'âge du slab plongeant. Les étoiles indiquent les différents sites de forages (DSDP 78A site 543, DSDP 14 Site 144 et l'île de la Barbade). Carte modifiée par Carpentier et al. (2009), d'après Speed et al. (1984).

III.2.2. Nature des sédiments

Les constituants majeurs des sédiments du site 144 sont le carbonate de calcium, la silice biogénique et une composante détritique principalement composée d'argile et de quartz (Carpentier, 2007). Les cinq échantillons sédimentaires que nous avons à notre disposition pour cette étude sont les suivants : 144A-3 3W 125-126 (=144-18) et 144 3 1W 120-121

(=144-20) de l'unité 2 (marnes grises et craie); 144A 6 1W 125-130 (=144-28) de l'unité 3 (black shales) et les 144 6 1W 46-48 (=144-33) et 144 7 1W 125-130 (=144-35) de l'unité 5. Cette dernière est principalement composée de matériel terrigène, d'argiles et de sable. Dans la *figure III-5* sont représentées les différentes unités lithologiques du site 144 ainsi que la localisation de nos 5 échantillons dans ce LOG. Notre échantillonnage a volontairement exclu l'Unité 1, puisque les unités les plus anciennes sont les meilleures candidates à la subduction. Les 5 échantillons sélectionnés le long des Unités 2 à 5 couvrent une grande partie de la gamme de variabilité observée au sein de la pile par Carpentier, (2007) aussi bien pour les compositions en éléments majeurs qu'isotopiques.

Toutes les données des échantillons du site 144, autres que les données isotopiques en Ce, sont issues du travail de Carpentier et al. (2008, 2009). Les concentrations en éléments majeurs et traces, ainsi que les compositions isotopiques du Sr-Nd-Hf et Pb des cinq échantillons étudiés ici sont reportées dans le *tableau III-1*.

Les sédiments du site 144 comportent principalement deux composantes biogéniques (siliceuses et carbonatées) et une composante détritique. Cette dernière est essentiellement composée d'argile dans les unités 1 à 3 et devient plus quartzreuse et plus riche en minéraux lourds dans les unités 4 et 5. Dans ces deux dernières, la teneur en quartz atteint 30% et se traduit par un rapport Si/Al élevé. Les carbonates de calcium et la silice biogénique diluent les éléments contenus dans la fraction détritique. La dilution de la phase détritique par les carbonates est le principal facteur responsable de la variabilité chimique observée dans la pile sédimentaire (Carpentier, 2007; *figure III-6*). Dans l'unité 3, une concentration élevée en P₂O₅ est liée à la présence de nodules de phosphates (Hayes, 1972). De plus cette unité est riche en matière organique et correspond à l'enregistrement des AOE (Oceanic Anoxic Events) 2 et 3 (Hayes, 1972; Erbacher et al., 2004; Arndt et al., 2006).

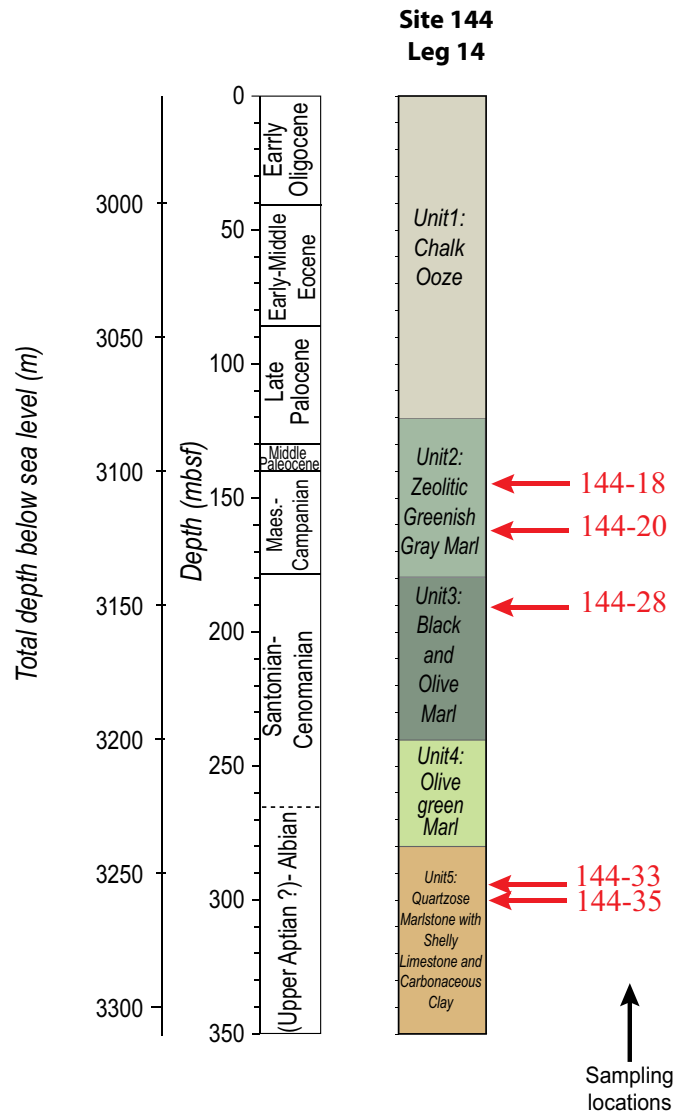


Figure III-5: LOG du site DSDP 144, Leg 14. Les échantillons analysés au cours de cette étude sont mis en évidence par les flèches rouges. LOG modifié d'après Carpentier (2007).

Les anomalies en Ce dans les sédiments du site 144 sont comprises entre 0.62 et 1.07 (*tableau III-1*). Les anomalies en Ce baissent avec la teneur en Al_2O_3 (*figure III-6-A*) et augmentent avec la teneur en carbonate (*figure III-6-B*). Les anomalies en Ce sont contrôlées par la fraction carbonatée et non par la fraction détritique. C'est en accord avec le fait que l'anomalie est générée par des matériaux qui se sont formés en équilibre avec l'eau de mer. Elle ne provient pas de matériaux détritiques et terrigènes.

Echantillons	144-18	144-20	144-28	144-33	144-35
Profondeur (m)	144	163	190	295	299
Carotte	A-3	3	A-6	6	7
Unité	2	2	3	5	5
Age (Ma)	59	70	90	104	110
Majeurs (wt%)	144-18	144-20	144-28	144-33	144-35
SiO ₂	15.7	28.2	31.1	58.5	56.8
Al ₂ O ₃	2.75	4.50	3.20	6.48	11.51
Fe ₂ O ₃	0.92	1.24	1.10	3.35	6.01
MnO	0.07	0.04	0.00	0.10	0.05
MgO	0.52	0.75	0.56	1.02	1.63
CaO	42.8	33.2	23.0	14.3	7.98
Na ₂ O	1.10	1.30	2.25	0.90	1.34
K ₂ O	59.0	0.86	0.65	1.12	1.69
TiO ₂	0.11	0.18	0.11	0.92	0.93
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.40	0.07	0.13
PF	36.5	30.3	37.7	13.5	12.2
Total	101	100.6	100	100.3	100.3
Traces (ppm)					
Li	7.06	12.0	9.21	25.0	49.2
Rb	20.7	31.1	13.7	35.9	63.8
Sr	697	805	632	261	438
Y	10.5	14.7	16.1	16.2	21.8
Zr	28.3	42.1	16.7	274	208
Nb	2.60	4.45	1.88	11.9	12.4
Cs	0.93	1.42	1.06	1.47	3.41
Ba	315	1243	347	154	190
La	10.5	14.7	12.4	16.7	25.4
Ce	17.9	27.1	14.7	33.7	56.3
Pr	2.19	3.11	2.37	3.91	6.43
Nd	8.24	11.7	9.34	15.4	25.2
Sm	1.54	2.13	1.80	3.02	5.06
Eu	0.32	0.44	0.39	0.77	1.07
Gd	1.46	2.01	1.77	2.83	4.28
Tb	0.22	0.31	0.28	0.46	0.68
Dy	1.31	1.80	1.60	2.63	3.94
Ho	0.29	0.38	0.35	0.54	0.81
Er	0.86	1.10	1.05	1.58	2.29
Yb	0.81	1.14	0.95	1.62	2.23
Lu	0.13	0.18	0.15	0.25	0.35
Hf	0.67	1.05	0.53	6.87	5.54
Ta	0.16	0.29	0.14	0.74	0.86
Pb	3.91	4.36	4.54	5.35	10.5
Th	2.97	4.26	2.11	4.26	7.29
U	0.43	0.80	12.6	1.33	1.94
Isotopes					
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr ± 2σ	0.708301 ± 6	0.708694 ± 6	0.707904 ± 7	0.709158 ± 7	0.709141 ± 6
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd ± 2σ	0.511780 ± 13	0.511730 ± 14	0.511840 ± 10	0.512101 ± 11	0.512105 ± 13
¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf ± 2σ	0.282195 ± 17	0.282236 ± 14		0.282224 ± 9	0.282276 ± 11
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb ± 2σ	19.6460 ± 20	20.0424 ± 30	22.9249 ± 43	19.1781 ± 11	18.9347 ± 15
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb ± 2σ	15.8245 ± 18	15.8863 ± 28	16.0080 ± 32	15.7107 ± 9	15.6915 ± 16
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb ± 2σ	39.555 ± 4	39.862 ± 6	39.633 ± 8	38.948 ± 2	39.062 ± 4
Ce/Ce*	0.90	0.97	0.66	1.01	1.07

Tableau III-1 : Concentration des éléments majeurs et traces et compositions isotopiques des 5 échantillons du site DSDP 144 étudiés. Extrait de Carpentier (2007)..

Concernant les HFSE, le Th et le Pb, leurs concentrations sont liées aux variations d'abondance relative de la fraction détritique (riche en ces éléments) et de la composante biogénique (très pauvre en ces éléments ; Carpentier, 2007). Dans cette pile sédimentaire, l'U est essentiellement d'origine détritique, sauf pour l'unité 3 (Black shales), dont la matière organique a piégé l'U provenant de l'eau de mer. Cette unité présente également les

anomalies en Ce les plus faibles (figure III-6). Les variations La/Yb au sein de la pile sédimentaire ont tendance à diminuer légèrement, et irrégulièrement, du sommet à la base. Ces variations sont associées à des changements de source des sédiments détritiques et/ou à des variations dans la minéralogie des sédiments (Carpentier, 2007).

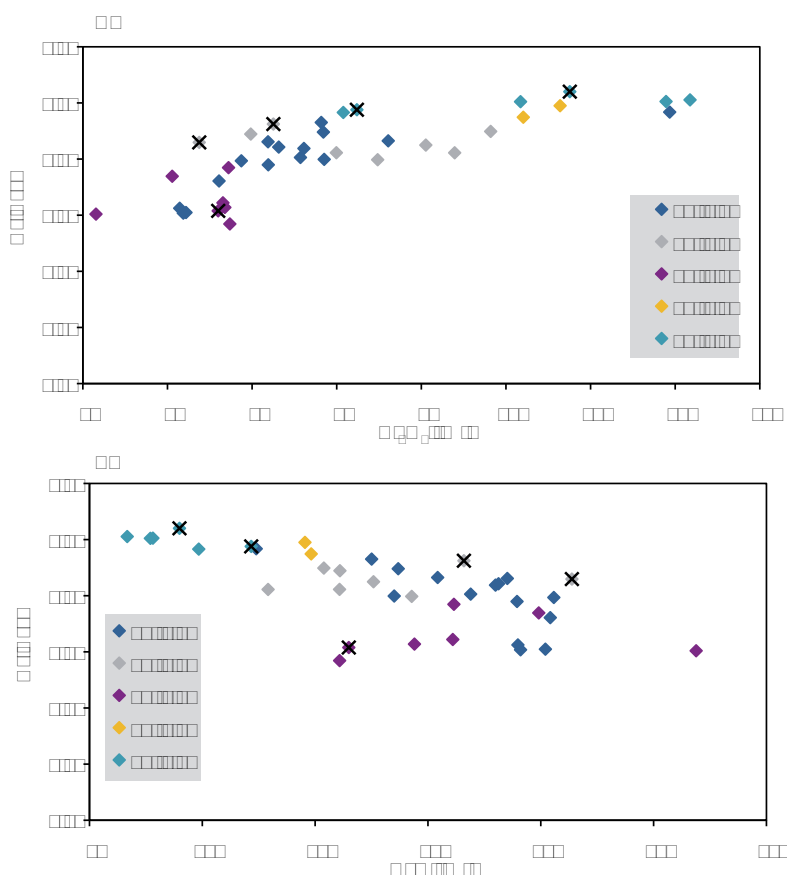


Figure III-6 : Ce/Ce* en fonction des teneurs en Al_2O_3 (A) et CaO (B). Les sédiments du site DSDP 144 sont représentés selon leurs unités. Les croix noires indiquent les cinq échantillons étudiés au cours de cette thèse. Les données proviennent de Carpentier et al. (2009).

Les rapports isotopiques du Sr, du Nd, de l'Hf et du Pb des sédiments du site 144 reflètent un mélange entre une composante biogénique carbonatée et une composante détritique de compositions isotopiques variables. Il a été proposé que l'essentiel de l'apport détritique au niveau du site 144 provient du continent Sud Américain avec une influence quasi nulle de sédiments issus de l'activité de l'arc des Petites Antilles (Carpentier et al., 2008).

Les carbonates sont généralement riches en Sr, mais pauvres en Nd, Hf et Pb. Leur proportion dans le sédiment n'a que peu d'influence sur les isotopes du Nd, de l'Hf et du Pb,

mais influe fortement sur la composition isotopique du Sr. Dans la *figure III-7* les anomalies en Ce des sédiments du site 144 sont corrélées avec les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Les unités les plus riches en carbonate sont celles qui ont les anomalies en Ce les plus fortes, et les rapports isotopiques du Sr les moins radiogéniques. Les carbonates, riches en Sr, ont une composition isotopique du Sr qui reflète celle de l'eau de mer au moment de leur dépôt (0.7072 à 0.7081 pour les eaux océaniques de l'Albien à l'Oligocène, Jones et al., 1994). L'association systématique d'anomalies en Ce fortement négatives et de rapports isotopiques du Sr comparables à ceux de l'eau de mer dans les sédiments riches en carbonates du Site 144 suggère à nouveau que l'anomalie négative en Ce dans les sédiments soit portée par les carbonates, et héritée de l'eau de mer.

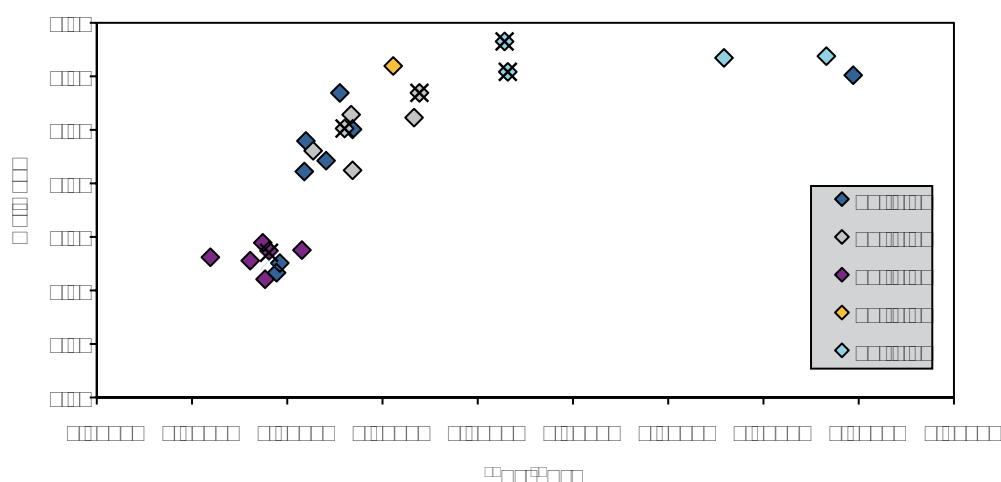


Figure III-7 : Anomalies en Ce des sédiments du site 144 en fonction des isotopes du Sr. Les cinq échantillons de la présente étude sont mis en évidence par la croix noire.

En revanche, les éléments Nd et Pb étant généralement peu concentrés dans les carbonates marins, leurs signatures isotopiques dans le sédiment reflètent plutôt celles de la fraction détritique, indépendamment de l'abondance relative de carbonate. Finalement, les rapports isotopiques de l'Hf, eux aussi traceurs de la composante détritique continentale, sont également influencés par la présence de zircon dans les sédiments (the « Zircon effect » : Carpentier et al., 2009).

Dans les sédiments du Site 144, la composition isotopique de la fraction détritique, héritée des sources continentales, a varié au cours du temps comme illustré dans la *figure III-8* provenant de Carpentier et al. (2008, 2009). Les unités les plus superficielles ont les rapports isotopiques les plus radiogéniques en Pb et les moins radiogéniques en Nd.

Dans cette figure, les échantillons étudiés sont représentés en rouge. Ils prennent en compte la variabilité de la composante détritique du site 144 puisqu'ils présentent les compositions isotopiques du Nd (*figure III 8 A et B*) et du Pb (*figure III 8 B*) définissant quasiment les extrêmes de la gamme observée. Par ailleurs, l'effet « tampon » des carbonates sur la composition isotopique du Sr dans les sédiments du Site 144 est illustré par sa relation avec les isotopes du Nd dans la *figure III 8 A* : alors que le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est extrêmement variable, nous observons un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ « océanique » quasiment constant.

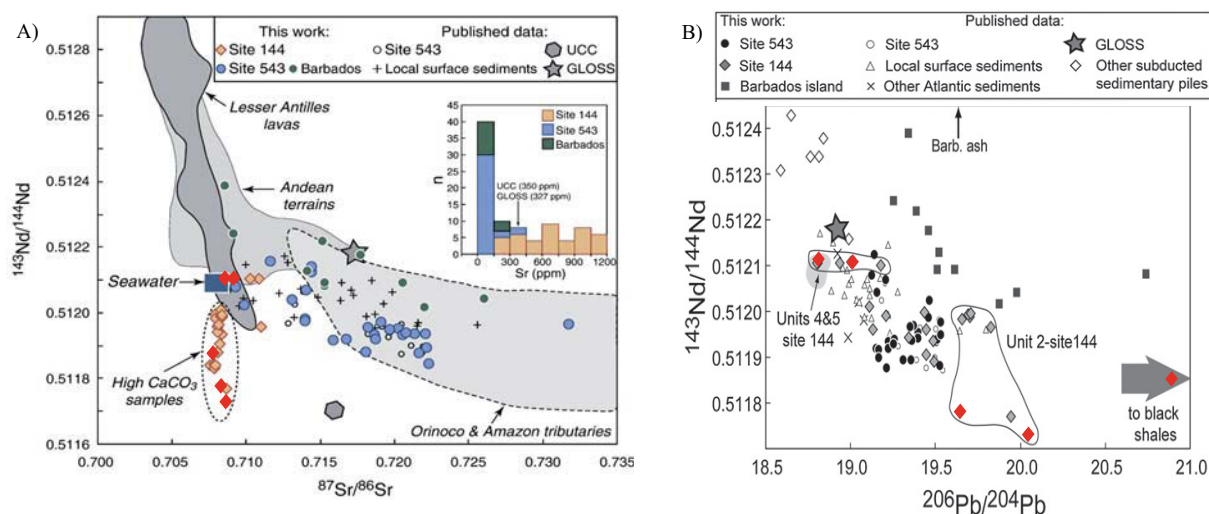


Figure III-8: Sédiments du site DSDP 144 comparés à ceux de la Barbade et du site DSDP 543 dans les diagrammes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A) et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (B) (d'après Carpentier et al., 2008; 2009). Les compositions du GLOSS, de la croûte continentale supérieure (UCC), d'autres sédiments et de l'eau de mer sont également indiquées. Les losanges rouges permettent de repérer les cinq échantillons étudiés lors de ce travail.

III.3. Géochimie des laves de l'arc des Petites Antilles

L'arc des Petites Antilles présente des caractéristiques spécifiques concernant la diversité pétrologique et chimique des laves mises en place. Du nord de l'arc au sud, les laves évoluent de compositions tholéiitiques (nord de Montserrat), à des compositions calco-alcalines (de Montserrat à Sainte Lucie), jusqu'à des compositions sous-saturées en silice à affinité alcaline dans l'archipel des Grenadines et l'île de Grenade au sud (Brown et al., 1977). Cependant, la classification pétrologique des laves de l'arc est complexe, et aucune classification géochimique valable pour toutes les séries éruptives n'a pu être proposée (Macdonald et al., 2000 et références citées).

En ce qui concerne les compositions isotopiques, l'arc des Petites Antilles présente de grandes variabilités en Pb, Nd et Sr, principalement dans la partie sud de l'arc allant de la Martinique jusqu'à Grenade. La *figure III-9* montre que l'arc couvre la quasi-totalité des gammes de variations isotopiques des arcs intra-océaniques.

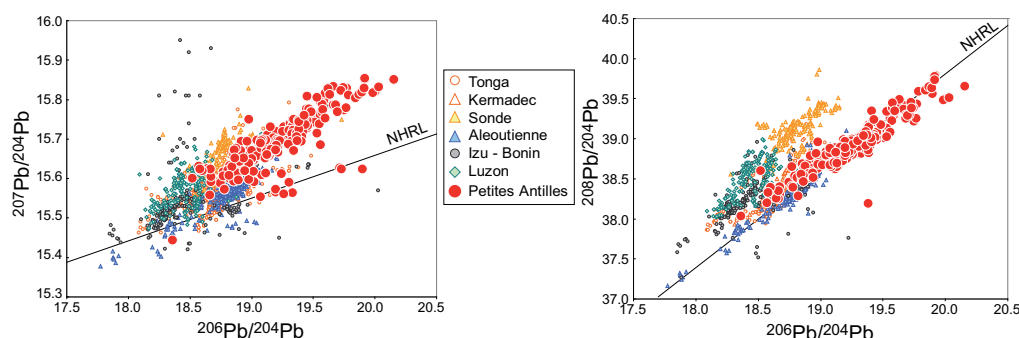


Figure III-9: Diagrammes $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les laves des Antilles et d'autres arcs intra-océaniques. La figure est extraite de Labanieh (2009). Les données sont celles compilées sur le site Georoc en juin 2007. NHRL = Northern Hemisphere Reference Line (d'après Hart, 1984).

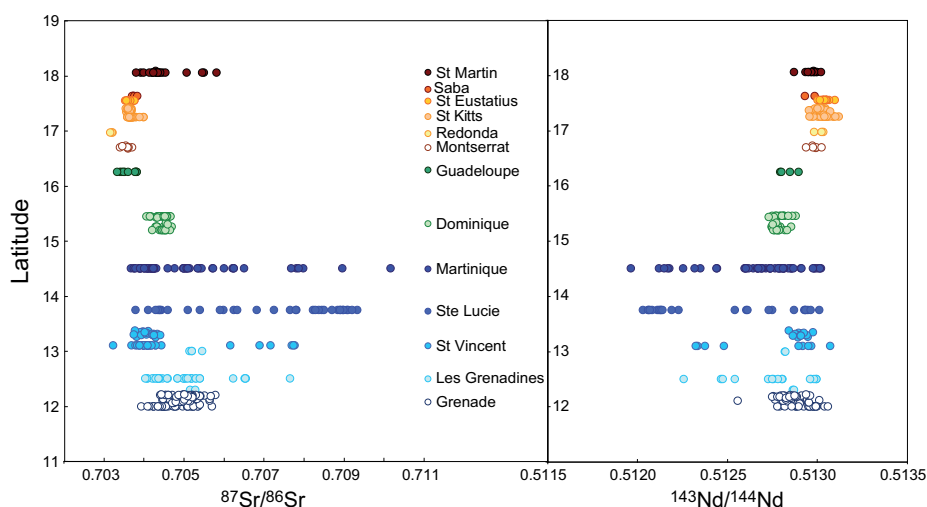


Figure III-10: Variabilité des rapports isotopiques de Sr et Nd des îles de l'arc des Petites Antilles en fonction de la latitude. D'après Labanieh (2009).

Il existe également une évolution isotopique entre le nord et le sud de l'arc. Les laves du sud de l'arc (Martinique à Grenade) sont caractérisées par des compositions isotopiques en Sr et Pb plus radiogéniques que celles du nord de l'arc. Une tendance inverse est observée avec les compositions isotopiques du Nd (*figure III-10*). L'hétérogénéité des laves de l'arc s'explique par un mélange entre du manteau appauvri et des proportions variables d'un

composant caractéristique d'un matériel crustal. La composition hétérogène et particulièrement continentale des laves de cet arc intra-océanique est attribuée à la proximité du craton guyanais (White et Dupré, 1986; Davidson, 1987; Turner et al., 1996), ainsi qu'aux variations sud-nord d'épaisseurs de la couverture sédimentaire de l'avant-arc. Les processus à l'origine de la participation sédimentaire, toutefois, restent un sujet débattu dans la littérature, et non résolu.

D'une part, la participation sédimentaire est expliquée par un mélange à la source des laves entre les sédiments subduits et le coin de manteau (White et Dupré, 1986; Carpentier et al., 2008; DuFrane et al., 2009; Labanieh et al., 2010, 2012). Notamment, les rapports isotopiques plus faibles en $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et plus élevés en $^{206-207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ dans les sédiments du site 144 permettent d'expliquer les compositions isotopiques des laves par un mélange binaire entre ceux-ci le manteau appauvri (Carpentier et al., 2008; Carpentier et al., 2009; Labanieh et al., 2010). Plus précisément, DuFrane et al. (2009) ont montré que certaines laves requièrent l'addition de 0.2 à 2% de sédiments ou 0.4 à 2% d'un fluide issu de la fusion partielle des sédiments.

D'autre part, l'étude des isotopes du B par Smith et al. (1997) propose la combinaison de deux processus distincts pour expliquer les compositions des laves de l'arc des Petites Antilles : le métasomatisme du coin mantellique par des fluides issus de la croûte océanique puis la contamination crustale du magma lors de sa remontée vers la surface. Un modèle similaire en deux étapes avait été proposé par Davidson et Harmon (1989) grâce à l'analyse des isotopes de l'O. Le processus d'assimilation crustale du magma apparaît être un processus important d'après les différentes études de Bezard et al. (2014, 2015a, 2015b) qui regroupent des mesures isotopiques sur des minéraux et des roches totales provenant principalement d'enchantillons de S^{te} Lucie. -

Sur l'île de la Martinique, l'intégralité de l'histoire volcanique de l'arc (les phases éruptives de l'arc ancien, intermédiaire et récent) est accessible à l'affleurement. La première phase, qui correspond à l'arc ancien, est datée entre 24.8 et 20.8 Ma (Germa et al., 2011). L'arc intermédiaire, actif entre 16.1 et 7.1 Ma, est absent dans la partie nord de l'arc et n'est observé que sur très peu d'affleurements dans les autres îles du sud (Bouysse et Garrabé, 1984; Bouysse et Westercamp, 1988; Germa et al., 2011). L'arc récent est présent tout le long de l'arc, et son activité a débuté il y a 5.1 Ma en Martinique (Germa et al., 2011). En Martinique on retrouve des compositions de laves allant des basaltes aux dacites, voire aux rhyolithes (Westercamp et al., 1989). Les compositions isotopiques en Nd et Sr de ces laves

(figure III-10) reflètent la totalité de la gamme de variation observée dans les laves de l'intégralité de l'arc.

Au cours de cette étude nous avons étudié 30 échantillons de laves, provenant des différentes phases éruptives de l'île de la Martinique. L'analyse des rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ de ces laves, des sédiments du site 144, ainsi que de MORB, vont permettre d'apporter une contrainte supplémentaire concernant l'origine des laves de l'arc des Petites Antilles.

III.4. « Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles »
*Article publié dans *Géochimica et Cosmochimica Acta**



Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles

Nina Bellot^{a,*}, Maud Boyet^a, Régis Doucelance^a, Christian Pin^b,
Catherine Chauvel^{c,d}, Delphine Auclair^a^a Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal-CNRS-IRD-OPGC, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France^b CNRS, UMR 6524, LMV, F63038 Clermont-Ferrand, France^c Université Grenoble Alpes, ISTERre, F-38041 Grenoble, France^d CNRS, ISTERre, F-38041 Grenoble, France

Received 3 April 2015; accepted in revised form 1 July 2015; available online 9 July 2015

Abstract

The La–Ce systematics has one of the longest half-lives ($T_{1/2} = 292.5$ Ga) of radioactive decay systems used in isotope geochemistry. Variations of the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio are expected to be small and the use of Ce as isotopic tracer requires a very precise measurement. Compared to Sm–Nd studies, the La–Ce decay system can provide additional information about the nature of sediments recycled in subduction zones, because unusually large Ce anomalies relative to the neighboring rare earth elements exist in marine sediments such as fish teeth or hydrothermal deposits. Here, we present a chemical purification technique for Ce, and mass spectrometric technique to perform accurate and reproducible analyses of Ce isotopes of natural samples. We report a large set of Ce isotope data including analysis of 2 Ce reference material solutions (AMES and JMC-304), 2 rock standards (BCR-2 and BHVO-2), 2 chondrites (the carbonaceous chondrite Allende and the enstatite chondrite Sahara 97072), 4 mid-ocean ridge basalts, 30 arc lavas from the Martinique Island and 5 oceanic sediments from DSDP-site 144 drilled on the Demerara rise. The long-term, external precision obtained on the AMES reference material is 80 ppm (2 s.d., $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225732 \pm 18$, $n = 89$). However, we note an evolution of isotopic ratios measured in static mode over the duration of this study (33 months). When the reproducibility is calculated from the AMES reference material measured during the same analytical session, it averages 40 ppm. All the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios have been normalized to the AMES value of 0.0225746 (measured in session 7, 2 s.d. = 14 ppm, $n = 8$), a session during which the chondritic value has been defined and the peak tailing was negligible. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio measured for the JMC-304 Ce reference reagent is 0.0225706 ± 9 (2 s.d. = 38 ppm, $n = 10$). The analytical precision on natural samples is improved by a factor of about 4 in relation to previous studies on island arcs (Tanaka et al., 1987; Shimizu et al., 1992). The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of the two chondrites are identical within uncertainty and similar to previous determinations done on other meteorites; the average value is 0.0225654 ± 7 (2 s.d. = 32 ppm). Martinique samples show a limited but significant range of variations for $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios (~ 2 ϵ -units). The latter ratios correlate well with the Nd isotopes and define a binary mixing between a depleted mantle and subducted sediments that could be similar to those drilled at DSDP-site 144 (Leg 14). The Martinique lavas do not define a single curve in the ϵCe vs. ϵNd diagram, but a band. The apparent scattering can be explained by the involvement of sediments with different Ce isotope compositions and/or variations in the melting process itself such as the effect of melting on the light rare earth element ratios. The Ce isotopic signature of Martinique samples is dominated by the contribution of old terrigenous sediments. However, according to our mixing models a low contribution of a few percent of marine sediment material in the source of the lavas is undetectable and therefore cannot be definitely excluded. Although the participation of marine sediments in this arc system is not demonstrated, our calculations show that the La–Ce system has a potential as geochemical tracer despite its very long half-life.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

1. INTRODUCTION

Long-lived isotopes are used in isotope geochemistry to date objects and processes and to trace the source of material involved in magmatism. Ce isotope ratios were first reported in the 80's (Tanaka and Masuda, 1982; Dickin, 1987) but very few studies were published when compared to studies based on the Sm–Nd, Lu–Hf, U–Th/Pb and Rb–Sr isotopic systems. The ^{138}La – ^{138}Ce has one of the longest half-lives, about 3 times that of the ^{147}Sm – ^{143}Nd system. ^{138}La exhibits branched decay to ^{138}Ce by β -disintegration ($\lambda^{138}\text{La}$ to $^{138}\text{Ce} = (2.37 \pm 0.10) \times 10^{-12} \text{ year}^{-1}$ or $T_{1/2} = 292.5 \text{ Ga}$; branching ratio $\beta = 0.348$) and to ^{138}Ba by electron capture ($\lambda^{138}\text{La}$ to $^{138}\text{Ba} = 4.44 \times 10^{-12} \text{ year}^{-1}$ or $T_{1/2} = 156.1 \text{ Ga}$; branching ratio $\text{EC} = 0.652$) (Sato and Hirose, 1981; Tanimizu, 2000). The use of the ^{138}La – ^{138}Ce systematics as isotopic tracer is challenging because variations in the abundance of ^{138}Ce are small owing to the low abundance of ^{138}La (0.09%), its long half-life and the small fractionation between parent and daughter elements during geological processes. Lanthanum and cerium are both refractory and lithophile rare earth elements (REE) that have very similar atomic radii. La is slightly more incompatible than Ce during magmatic processes but the La/Ce fractionation is small in igneous rocks. Moreover, ^{138}Ce is a minor isotope (0.25%) relative to ^{140}Ce (88.45%), which further complicates the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ measurement by mass spectrometry.

The measurement of the La–Ce systematics is interesting for two reasons: (1) coupled to the Sm–Nd system, Ce isotopes can provide additional information about the shape of the Light REE pattern of the source material (Fig. 1A); (2) relative to Sm/Nd, larger La/Ce fractionation may occur in specific environments. In particular, at current oceanic conditions, Ce is partially oxidized into insoluble Ce^{4+} and it is subtracted from seawater (Elderfield, 1988), resulting in large La/Ce fractionation in marine sediments formed in equilibrium with seawater (e.g. authigenic sediments, hydrothermal sediments, carbonates; see also Doucelance et al., 2014). In these materials, significant deviations of the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio from the chondritic reference can be generated in less than 100 Ma (Fig. 1B). Seawater and most marine sediments thus develop positive ϵCe through time (ϵCe are parts per ten thousand deviations from chondrites), whereas pure Fe–Mn crusts and nodules evolve toward negative ϵCe because Ce^{4+} is strongly absorbed on their surfaces as they grow (Fig. 1B). Terrigenous sediments that are not affected by such oxidative fractionation have intermediate values. Hence, the La–Ce system can offer new constraints on magma genesis in subduction zones because recycled marine sediments can be characterized by significant Ce isotope anomalies (Ce_N/Ce^* , where $\text{Ce}^* = [\text{La}_N + \text{Pr}_N]/2$) and their involvement should then produce Ce–Nd signatures that fall off of the mantle array correlation. Few Ce isotope studies of volcanic rocks from island arcs have been performed so far (Tanaka et al., 1987; Shimizu et al., 1992). Most analyzed samples display positive ϵNd and ϵCe and the involvement of marine sediments in their source was not detected. However, these studies were carried out more than 20 years ago and at that time the external precision on the

$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio was about 90 ppm (defined from the repeated measurements of the Ce reference material, Shimizu et al., 1992). Willbold (2007) has shown that using the new generation of thermo-ionization mass spectrometers allows the external precision to be improved by a factor of 4. Accordingly, it appears interesting to re-investigate the application of radiogenic Ce isotopes to the problematic of arc magma genesis.

In this paper we present an improved analytical technique that includes chemical purification of Ce, and mass spectrometry measurements based on the technique reported by Willbold (2007). Our Ce isotope dataset includes two basaltic rock standards (BCR-2 and BHVO-2) and two Ce reference material solutions (AMES and JMC-304) documented in previous publications (Tanaka and Masuda, 1982; Shimizu et al., 1984, 1988, 1990, 1992, 1994; Masuda et al., 1988; Amakawa et al., 1991; Makishima and Nakamura, 1991; Lee et al., 2001; Tanimizu and Tanaka, 2002; Hayashi et al., 2004; Tanimizu et al., 2004; Tazoe et al., 2007; Willbold, 2007). In a second part, we focus on the Lesser Antilles arc formed by the subduction of the Atlantic ocean lithosphere beneath the Caribbean plate for which a comprehensive set of geochemical data has already been published on both the arc lavas and the sediments present in front of the subduction zone (Carpentier et al., 2008, 2009; Labanieh et al., 2010, 2012). We report data obtained on 30 lavas from Martinique Island that erupted over the last 25 Ma and exhibit highly variable Sr–Nd–Pb isotopic compositions (Labanieh et al., 2010). In addition, we also report data for 5 sediments drilled at DSDP-site 144 that are representative of the potentially subducted sediments (Carpentier et al., 2008, 2009) and data for 4 mid-ocean ridge basalts (MORB) from the Atlantic and Pacific oceans. Finally we present an estimate of the present-day chondritic $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio.

2. ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Chemical procedure

Terrestrial rocks analyzed in this study are basalts, dacites, andesites and sediments. Depending on their Ce concentration, the quantity of dissolved material ranges from 100 mg to 250 mg. Samples were acid-digested during 48 h at 75 °C in Savillex-PFA vessels using a 3:1 mixture of 48% HF and 65% HNO_3 . Some perchloric acid (HClO_4) was added before the evaporation step to keep the precipitation of fluorides to a minimum. We checked the complete dissolution of the samples insuring that no precipitate or residual minerals were present in a 6 M HCl solution. For the sediments, prior to the digestion procedure, we destroyed the carbonated component with a 2 M-HCl:7 M- HNO_3 mixture.

For the chondrites, the dissolution was made with the same acids but the samples were placed in Teflon vessels in high-pressure steel-jacketed PTFE bombs (Parr) for one week (150 °C). The Teflon vessels were then opened and their content evaporated to dryness with HClO_4 . After drying, a second dissolution under pressure was made

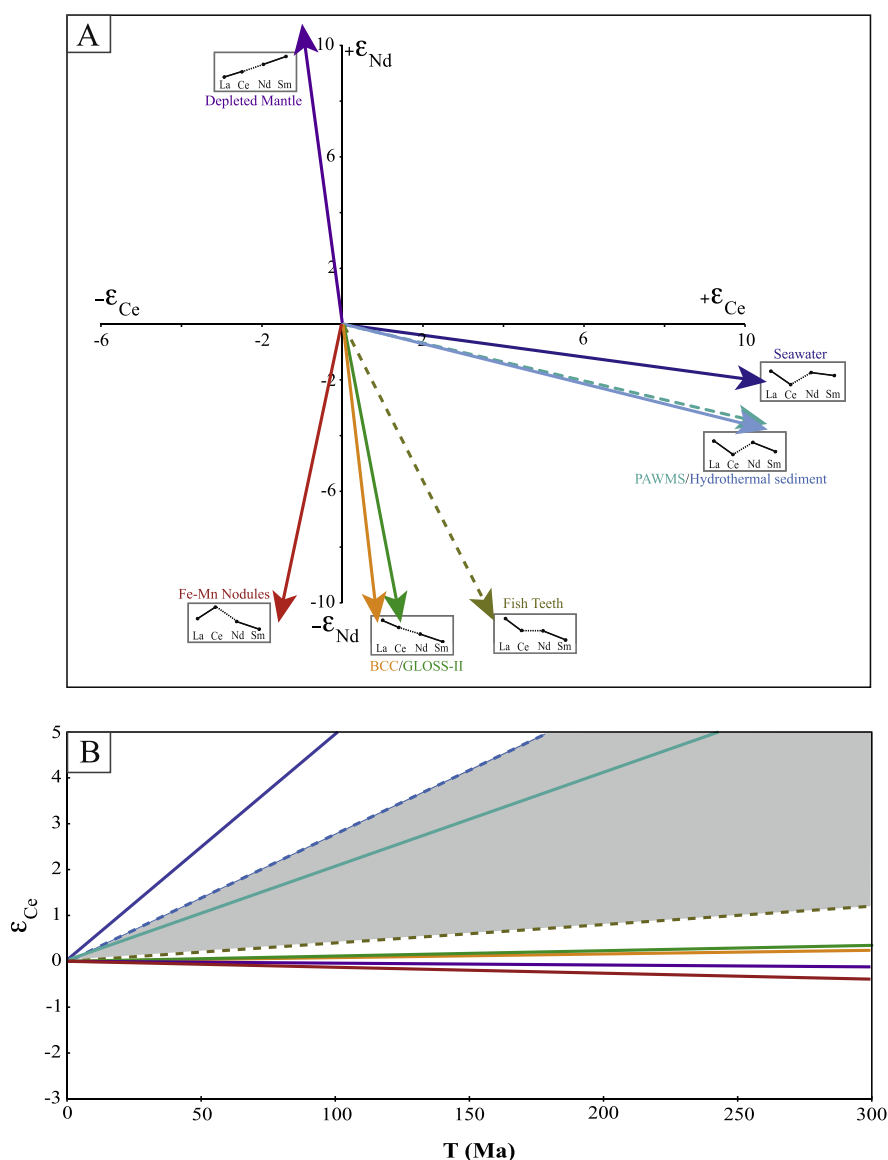


Fig. 1. (A) Schematic diagram of the Light REE pattern of the different reservoirs in a ϵNd vs. ϵCe space through time. ϵCe are parts per ten thousand deviations from chondrites ($\epsilon\text{Ce} = [({}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{reservoir}}/({}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$) and are calculated using $({}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (Shimizu et al., 1984; Makishima and Masuda, 1993; this study) and $({}^{138}\text{La}/{}^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.00306$ (Makishima and Masuda, 1993). ϵNd are calculated using the CHUR values published in Bouvier et al. (2008): ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.512630$ and ${}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.1960$. (B) ϵCe values of Earth reservoirs and supogene environments as a function of time. The slope of each evolution line is given by the enrichment factor $f(\text{La/Ce})$ ($[\text{La/Ce}]_{\text{reservoir}}/[\text{La/Ce}]_{\text{CHUR}} - 1$, with $[\text{La/Ce}]_{\text{CHUR}} = 0.375$, Anders and Grevesse, 1989). Reservoirs and their $f(\text{La/Ce})$ and $f(\text{Sm/Nd})$ values are respectively as follows for both diagrams: Depleted MORB Mantle (DMM, Salters and Stracke, 2004): -0.22 ; 0.16 ; ferromanganese nodules collected at sites CHAIN-75-5 and AT-II-78-15 (Amakawa et al., 1991): -0.41 ; -0.34 ; GLOSS-II (Plank, 2014): 0.30 ; -0.33 ; Bulk Continental Crust (BCC, Rudnick and Gao, 2014): 0.20 ; -0.40 ; seawater (Alibo and Nozaki, 1999): 14.25 ; -0.37 ; fish teeth (Picard et al., 2002): 0.86 ; -0.44 ; Pacific Authigenic Weighted mean Sediment (PAWS, Hole et al., 1984): 5.91 ; -0.30 ; and hydrothermal Tonga sediments from site 596A (Plank and Langmuir, 1998): 8.02 ; -0.39 . Sediments drilled at the South Antilles trench show the same La/Ce ratio as BCC, whereas those of the North Antilles trench resemble GLOSS-II (Plank, 2014). The gray field, in diagram (B), represents the cerium isotope evolution of various types of high La/Ce marine sediments. Their ${}^{138}\text{Ce}/{}^{142}\text{Ce}$ ratios will develop radiogenic values in few tens of million years. Although small, such variations from the CHUR evolution are larger than the analytical precision of about 0.4 ϵ -ppm obtained for Ce isotopes.

in 6 M HCl for another week (150 °C). If a residue was observed after centrifugation, the complete procedure was repeated. Due to the very low Ce contents of chondrites, large-size samples were used, specifically, 1.5 g for the

carbonaceous chondrite Allende (CV3), and 2 g for the enstatite chondrite Sahara 97072 (EH3).

The isolation of REE from most other elements was performed by cation-exchange chromatography (15 mL of

AGW50-X8, 200–400 mesh) using 2.5 M HCl for introduction and 4 M HCl for REE elution. For the two chondrites, samples were split into 5–6 aliquots and loaded onto separate cation-exchange columns. The subsequent isolation of Ce was achieved by using two columns allowing the separation of the lanthanides in reverse order (see Fig. 2). A first Ce fraction was separated by using a long silica glass column ($L = 24$ cm, $D = 0.2$ cm, pressurized with N_2) filled with cationic resin (0.76 mL of AGW50-X8, 200–400 mesh) and 2-methylactic acid (2MLA equivalent to Hiba: α -hydroxyisobutyric acid) as eluent. We use a 0.27 M 2MLA solution adjusted to a pH of 4.6 by adding ammonia. The Ce fraction obtained from this column separation proved to be entirely free of La, but still contained small amounts of Nd and Pr, as an effect of column tailing. The Ce fraction was therefore further purified on a third column

filled with Ln-Spec (Eichrom) extraction chromatography material, based on the HDEHP extractant loaded on a polymeric adsorbent Amberchrom CG71 ms (1.5 mL in 0.2 M HCl medium; Pin and Santos Zalduegui, 1997). In this separation scheme, Ce is eluted before both Pr and Nd and a pure Ce fraction is collected. The efficiency of the column was optimized by using resin with 20–50 μ m particles instead of the more common, coarser grain-size (see Le Fèvre and Pin, 2005). Since Ce isotopes are measured as oxides, a very efficient separation of Pr and Ce is required. All PrO masses interfere on CeO masses and then the Pr signal cannot be monitored on a free mass during isotope measurement. The purity of the Ce fraction was evaluated by ICPMS (Agilent 7500) prior to Ce isotope measurements by thermo-ionization mass spectrometry (TIMS). The Ce/Pr ratio was always found to be higher

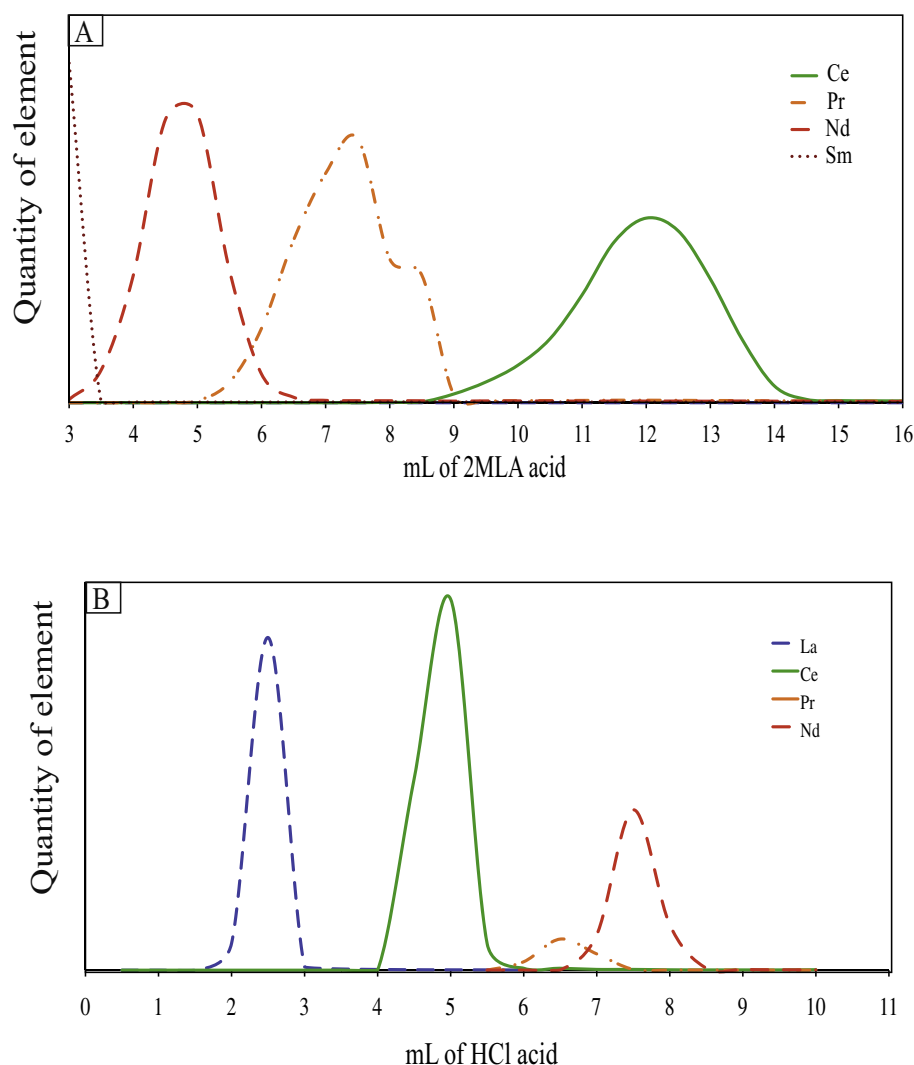


Fig. 2. Elution profile of the Rare Earth Elements (REE) during the two-combined separation. (A) Elution from heavy to light REE with 0.27 M 2MLA acid (pH = 4.6) under N_2 pressure. Approximately 15 mL are needed to collect Ce, but the elution profile may slightly change between different batches of prepared 2MLA solution. The REE standard loaded for the calibration here does not take into account the true proportion of the different REE. (B) Elution from Light REE to Heavy REE during LnSpec separation using 0.2 M HCl acid. The Ce is collected from 3.75 mL to 5.5 mL. Because it is difficult to measure precisely the Pr interference during TIMS analysis, the Ce peak is cut before the entire Ce elution to avoid any Pr in our sample. The yield is ~90%. Here the REE are in natural abundances.

than 1500 for terrestrial samples, and 200 for the meteorites. The Ba contribution is measured during the isotope measurement and the mean signal measured was never higher than the baseline for both reference materials and samples. During the course of this study, the total Ce chemistry blanks ranged from 260 pg to 960 pg and always remained negligible relative to the large quantity of Ce ($>1 \mu\text{g}$) present in the samples.

2.2. Mass spectrometry

2.2.1. Isotope analysis

All previous Ce isotope ratio measurements of natural samples used TIMS (Dickin et al., 1987; Dickin, 1987; Makishima et al., 1987; Makishima and Nakamura, 1991; Tazoe et al., 2007). The study of Willbold (2007) compares results obtained on the Ames Ce reference material using both thermal- and plasma-ionization mass spectrometers. It is shown that accurate and reproducible measurements of the $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ ratio can only be obtained using a TIMS and running Ce as the molecular oxide ion. All alternative approaches suffer from interferences that cannot be properly corrected. Based on these results, we used a Thermo-Finnigan Triton thermal ionization mass spectrometer at the Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand (France) and measured the isotopic ratios on CeO^+ ion beams. A few preliminary tests on Ce^+ as the emitting species proved to be disappointing, mainly because relatively weak and unstable ion beams were obtained, confirming results obtained by Willbold (2007).

About $1 \mu\text{g}$ of Ce was loaded in 2.5 M HCl on pre-degassed Re filaments (99.99%; H. Cross Company) with double filament geometry. Since oxide molecular ions were measured, the type of oxygen supplement used besides residual gas in the source chamber is an important aspect of the method. Two kinds of added oxygen were investigated: (i) $1 \mu\text{L}$ of $3\text{MH}_3\text{PO}_4$ loaded on the evaporation filament together with the sample; and (ii) direct introduction of O_2 gas in the source through a gas bleed device. The O isotope fractionation during analysis is reduced with the introduction of O_2 (0.02–0.1% on the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio) compared to the H_3PO_4 method (0.3–0.6%). However the source vacuum was impaired significantly to ca. 1×10^{-7} mbar instead of $4\text{--}5 \times 10^{-8}$ mbar under normal conditions. A poorer source vacuum is likely to increase the pressure in the flight tube and may lead to a significant deterioration of the abundance sensitivity. Thus we decided to use phosphoric acid as the major oxygen source.

The Faraday cup configuration is given in Table 1. Ce has four naturally occurring isotopes ($^{136}\text{Ce} = 0.19\%$, $^{138}\text{Ce} = 0.25\%$, $^{140}\text{Ce} = 88.45\%$, and $^{142}\text{Ce} = 11.11\%$). The $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ ion, which might saturate the corresponding amplifier, was not included in the measurements so that we could increase significantly the ion beam size and measure the minor Ce isotopes more precisely. Each measurement corresponds to 24 blocks of 15 cycles (8 s integration) in static, multicollection mode, using amplifier rotation to circumvent differences in amplifier gains. The baseline is measured before each block (30 s) by deflecting

the ion beam. Isotopic ratios are corrected for mass fractionation using an exponential law and $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$ (Makishima et al., 1987). One μg Ce loads allow stable intensities over the two hours of measurement. Samples that are poorer in Ce are measured at lower intensity or aborted before the end of the acquisition.

Table 1 shows that all CeO masses are affected by isobaric interferences of Ba, La, Pr and Nd oxide species. Correction for interferences from REE oxides cannot be done properly during measurements. Their absence in the Ce fraction was checked systematically by ICP-QMS measurement prior to isotope ratio analyses. For Ba interferences, measuring Ce as the oxide species is a major advantage since it offers further discrimination against Ba, a fairly ubiquitous element. Indeed Ba emits as metal species under the conditions used to produce large CeO^+ ion beams (the ionization potential is 5.2 eV for Ba, against 6.9 eV for BaO; see Lide David, 1994). The signal measured on L4 at mass 150 ($^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$) for both reference material and samples was similar to the baseline value. We conclude that once separated, Ba does not cause isobaric interferences during isotope ratio measurements on CeO^+ using TIMS, as discussed by Willbold (2007). The second cup configuration shown in the last line of Table 1 is used to estimate the tailing effect (see further details in Section 2.2.3).

2.2.2. Oxygen correction

Since Ce isotopes are measured as CeO^+ ions, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio needs to be corrected for the contribution of molecular ions built with the minor isotopes of oxygen. Different correction methods have been proposed in previous studies: (i) using a constant atmospheric oxygen isotope composition based on literature values of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ (e.g. Tanaka and Masuda, 1982); (ii) determining $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratios by using the nearby, mono-isotopic Pr (Makishima et al., 1987). In this case, the average values obtained on PrO^+ is used for the correction on Ce isotope ratios; and (iii) determining $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ *in situ* by using an iterative calculation scheme that combines an exponential mass discrimination factor and measurements of $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$ and $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ ion beams to calculate $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Makishima and Masuda, 1994; Willbold, 2007). We compared the three methods during one sequence of measurements and the best external reproducibility was obtained with method 3. Accordingly, this method was used to calculate all the results presented in this study.

2.2.3. Tailing correction

During isotope ratio measurements, the presence of a major isotope may interfere with the determination of adjacent minor isotopes, especially on the low mass side, because a small fraction of ions of the major isotope can lose some of their kinetic energy by colliding with molecules of residual gases in the flight tube of the mass spectrometer. These lower energy ions are more deflected by the magnetic field than their nominal mass would imply, and they are detected at a lower mass position, raising the background on the lower mass peaks. This “peak tailing” effect is of special concern in the case of Ce because the small peak of the

Table 1

Presentation of the Faraday cup configuration and corresponding emitted oxides and interference masses for Ce isotope analysis.

Faraday cup	L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4
Line 1: Main masses	150	152	153	154	155	158	159	160	161
Oxides	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{17}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$	$^{143}\text{Nd}^{18}\text{O}$
Interference on main masses	$^{132}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{135}\text{Ba}^{17}\text{O}$ $^{134}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ $^{136}\text{Ba}^{17}\text{O}$ $^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{136}\text{Ce}^{18}\text{O}$ $^{138}\text{La}^{16}\text{O}$ $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$ $^{137}\text{Ba}^{17}\text{O}$ $^{136}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{138}\text{La}^{17}\text{O}$ $^{138}\text{Ce}^{17}\text{O}$ $^{138}\text{Ba}^{17}\text{O}$ $^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}$	$^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$ $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ $^{141}\text{Pr}^{17}\text{O}$	$^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ $^{143}\text{Nd}^{17}\text{O}$ $^{148}\text{Nd}^{18}\text{O}$	$^{144}\text{Nd}^{17}\text{O}$ $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$
Line 2: Intermediate masses	149.5	151.5	152.5	153.5	154.5	157.5	158.5	159.5	160.5

radiogenic isotope ^{138}Ce is measured close to the ^{140}Ce peak that is about 350 times more intense.

Here, we determined the impact of the $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ peak tailing on the measurement on its lower mass side using a two magnetic field steps acquisition procedure, with a first measurement at the center of the peaks (called line 1 in Table 1), followed by a second integration at half-mass position ($-0.5 \Delta M$ called line 2 in Table 1). The signal was integrated during 8 s in the line 1 and during 4 s in the line 2 (with an idle time of 3 s following the magnetic field change). Data acquisition consists in 24 blocks of 15 cycles and the baseline is measured for 30 s before each block. The peak tailing is calculated using an exponential curve that fits the intensities measured at intermediate masses. A linear interpolation would not reproduce the curvature of the background and therefore overestimate both the ^{136}Ce and ^{138}Ce background intensities (Deschamps et al., 2003). The calculated $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ peak tail is then subtracted from the raw $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ and $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ signals measured in line 1 (see Table 1). The average intensities subtracted at masses 152 and 154 are 1×10^{-5} V and 2×10^{-5} V respectively for a signal of 10 V at mass 158. Fifteen Ames reference materials were measured over a period of one week using different source vacuum conditions ranging from 1.6×10^{-7} to 4.2×10^{-8} mbar (Table 2). The measurements done at high-pressure values reflect the introduction of pure oxygen in the source. There is no correlation between the tailing correction ($\Delta \epsilon_{\text{Ce}}$) and source vacuum (Fig. 3). Correction on the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio, expressed in terms of epsilon values, range from 0.2 to 0.7 unit in this session. Fig. 4 shows that the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios obtained after correction are identical within errors, whether they are corrected on-line using the 2-step acquisition procedure (Table 1), or offline by subtracting the peak-tail defined by averaging the correction calculated from reference material measurements. Hence, for the poorest samples we minimize the total running time by using the one line acquisition procedure. Then the off-line peak-tail correction, calculated from repeated reference material measurements with the 2-step acquisition procedure and analyzed over the same session, is applied to these samples. Session means that the mass spectrometer was used only for Ce measurement during this period. One session typically lasted between one week and one month. In conclusion the tailing correction is reproducible within a single session and independent of the source vacuum conditions. The tailing has to be redefined in each analysis

session. During this study the correction on the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio can be negligible (0.09 ϵ -unit in session 6) or as high as 1.1 ϵ -unit. On average the correction is equal to 0.7 ϵ -unit. The non-reproducibility of the tailing effect through time can be noticed also looking at the dataset published by Willbold (2007). We have no explanation since no correlation has been found between the amplitude of the tailing and the measurement conditions.

Our configuration is different from that presented in Willbold (2007) since we use 8 Faraday cups instead of 4. All the half masses are therefore measured simultaneously while Willbold (2007) used a 6-line procedure in which the half masses were measured in sequence during 1 s only, a non-optimal procedure for signals close to the noise level. The two different cup configurations have been compared during the same analytical session and results obtained on the Ames reference material are presented in Fig. 5. The integration time at half-masses in Willbold's configuration has been increased from 1 s to 4 s in order to compare signals integrated on similar time intervals. The peak tail correction on the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio is more important using Willbold's configuration: 1.5 ϵ -unit compared to 0.7 with our configuration. The two configurations do not consider the same mass in axial cup (154 and 155, respectively) causing length difference between Faraday cups. Once measured data are corrected for the tailing effect, we obtain similar $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios (Fig. 5).

2.3. Results and reproducibility

2.3.1. Ames and JMC-304 reference materials

Our measurements were performed during 8 sessions over a period of 33 months. The Ames, $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ average values determined in each session are reported in Table 3 and plotted in Fig. 6. The long-term, mean $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ value calculated for the 89 Ames measurements is 0.0225732 ± 18 ($2\sigma = 80$ ppm). We note that the long-term reproducibility is slightly higher than the reproducibility obtained on AMES reference materials measured during a single analytical session (on average we have 40 ppm considering results obtained on the 8 sessions presented in Table 3). We also observe that the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured during the two sessions #6 and #7 are significantly higher than those measured before and after. These sessions correspond to the two last analytical sessions performed before the replacement of the Faraday cups. When they are removed from the calculation, the external

Table 2

Ames reference materials measured over a week with variable source vacuum. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ non-corrected for the tailing effect and $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ corrected for the tailing effect using online measurements at half-masses (see cup configuration in Table 1). Epsilon cerium expressed as $\epsilon\text{Ce} = [(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{sample}} / (^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} - 1 \times 10^4]$ with $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (this study). 2 s.e. errors are internal errors. The external reproducibility (2 s.d.) corresponds to twice the standard deviation.

Run	Source vacuum mbar	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ϵCe	2 s.e.	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ϵCe	2 s.e.	$\Delta\epsilon\text{Ce}$
		Non corrected of the tailing effect				Corrected of the tailing effect				
1	1.48×10^{-7}	0.0225747	0.0000004	4.12	0.19	0.0225738	0.0000004	3.73	0.19	0.39
2	1.38×10^{-7}	0.0225756	0.0000003	4.53	0.13	0.0225746	0.0000003	4.06	0.13	0.47
3	1.19×10^{-7}	0.0225753	0.0000003	4.38	0.11	0.0225745	0.0000003	4.02	0.11	0.36
4	1.57×10^{-7}	0.0225753	0.0000003	4.39	0.13	0.0225739	0.0000003	3.78	0.13	0.61
5	1.48×10^{-7}	0.0225752	0.0000003	4.35	0.14	0.0225742	0.0000003	3.90	0.14	0.46
6	4.32×10^{-8}	0.0225756	0.0000003	4.51	0.12	0.0225747	0.0000003	4.12	0.12	0.39
7	4.70×10^{-8}	0.0225757	0.0000003	4.55	0.15	0.0225744	0.0000003	3.99	0.15	0.56
8	4.27×10^{-8}	0.0225761	0.0000002	4.76	0.11	0.0225748	0.0000002	4.19	0.11	0.58
9	4.10×10^{-8}	0.0225753	0.0000004	4.40	0.17	0.0225743	0.0000004	3.96	0.17	0.44
10	6.79×10^{-8}	0.0225754	0.0000004	4.42	0.16	0.0225744	0.0000004	3.98	0.16	0.44
11	5.67×10^{-8}	0.0225760	0.0000004	4.69	0.18	0.0225749	0.0000004	4.23	0.18	0.46
12	4.65×10^{-8}	0.0225763	0.0000003	4.83	0.14	0.0225750	0.0000003	4.25	0.14	0.58
13	4.46×10^{-8}	0.0225764	0.0000006	4.89	0.28	0.0225760	0.0000006	4.69	0.28	0.20
14	4.45×10^{-8}	0.0225763	0.0000005	4.83	0.24	0.0225754	0.0000005	4.41	0.24	0.42
15	4.24×10^{-8}	0.0225757	0.0000002	4.58	0.11	0.0225741	0.0000002	3.85	0.11	0.73
Mean \pm 2 s.d.		0.0225757	0.0000010	4.55	0.43	0.0225746	0.0000011	4.08	0.50	0.47

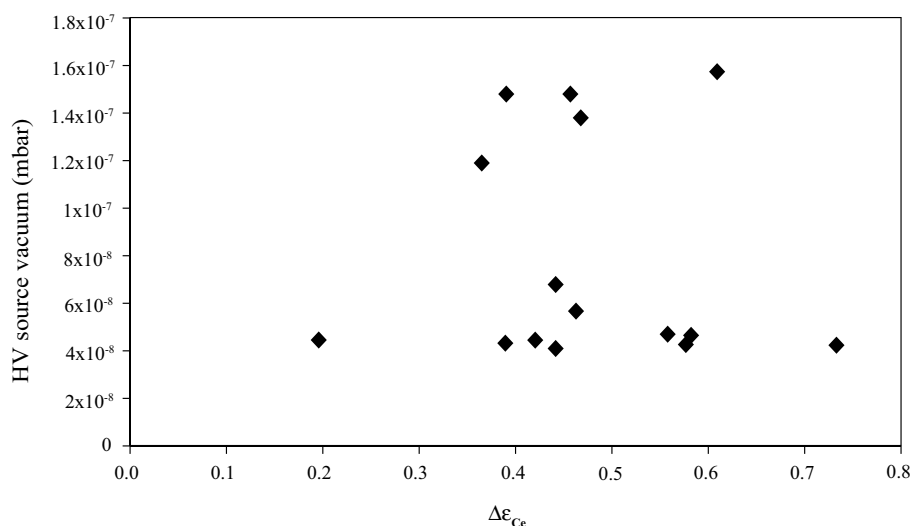


Fig. 3. Variation of the tailing correction ($\Delta\epsilon\text{Ce} = (^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{measured}} - (^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{tail-corrected}}$) expressed in 10,000 deviation in function of the source vacuum.

reproducibility on the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio improves significantly and reaches 22 ppm (0.0225727 ± 5 ; 2 s.d.; $n = 66$). Nevertheless, there is no reason to exclude the data obtained during those two sessions from the overall dataset.

The two mean values calculated including or not sessions #6 and #7 (mean values 1 and 2 in Table 3) are identical within uncertainty and similar to the value of 0.0225749 ± 5 (conversion of the $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ ratio with a $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ constant of 0.01688) reported in Willbold (2007) and determined on 34 AMES measurements. The two chondrites have been measured during the session #7, a session for which the peak tail was negligible. This is the reason why we have chosen to normalize all the

$^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured in our study to the mean AMES value measured in session #7 that is equal to 0.0225746 ± 3 .

We have also measured the isotopic composition of the Johnson Matthey reference material, JMC-304, frequently used as the Ce isotope reference material in previous studies (Tanaka and Masuda, 1982; Shimizu et al., 1984, 1988, 1990, 1992, 1996; Masuda et al., 1988; Amakawa et al., 1991; Makishima and Nakamura, 1991; Lee et al., 2001; Tanimizu and Tanaka, 2002; Hayashi et al., 2004; Tanimizu et al., 2004; Tazoe et al., 2007). The values published for this reference material display a large scatter. One of the reasons is the different normalization values

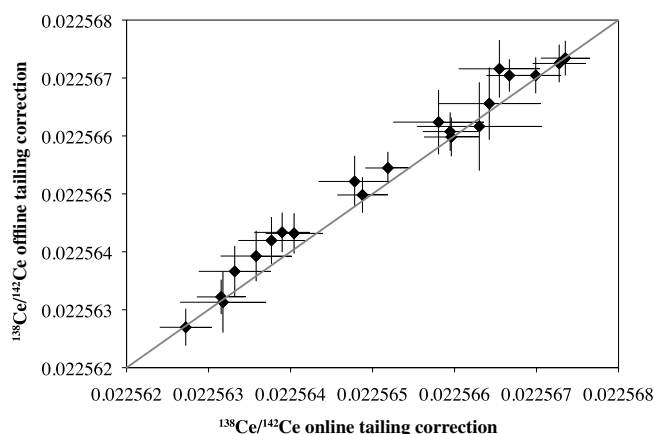


Fig. 4. On-line vs. off-line ^{140}Ce peak-tail corrections of $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios. All these samples have been measured during the same analytical session (session 8). For the off-line correction a constant value of 1.74×10^{-6} (equivalent to $\Delta\epsilon\text{Ce} = 0.77$) was determined from AMES reference material measurements and has been subtracted from the measured $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of samples. All these samples plot on a 1:1 line.

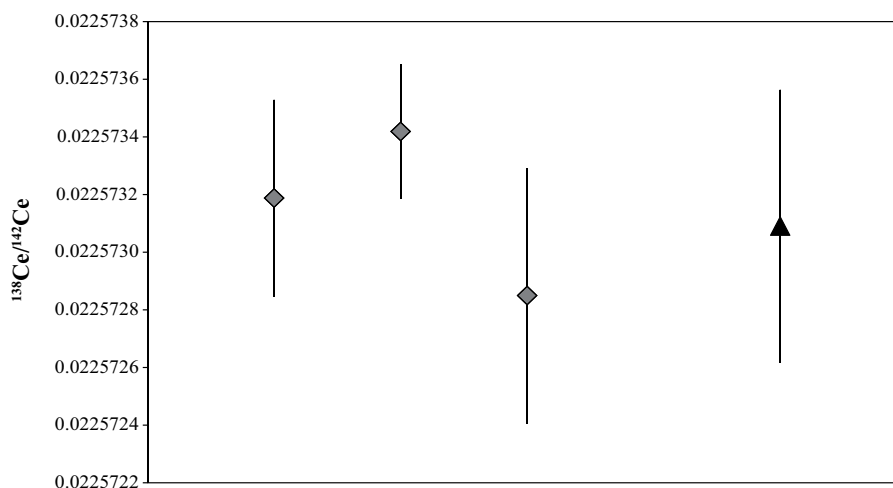


Fig. 5. Comparison of the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured for the Ce Ames reference material on the LMV Triton using two different cup configurations. Diamonds correspond to measurements achieved with the two-line cup configuration used in this study (see also Table 1). The mean ϵCe calculated from the 3 analyses is 3.44 ± 0.25 with the applied correction $\Delta\epsilon = 0.7$. The triangle is the Ames $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio measured with the cup configuration proposed by Willbold (2007), i.e., using four Faraday cups and a six-line procedure to determine the peak-tail correction. Half-masses are all measured on the central Faraday cup with an integration time of 4 s (instead of 1 s as in the Willbold's study). The $\epsilon\text{Ce} = 3.41 \pm 0.21$ with a $\Delta\epsilon$ of 1.5. Final $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios are similar whatever the measurement and peak-tail-correction procedures operated. The peak-tail correction, however, is more important when half-masses are measured in the central Faraday cup.

used to correct for mass fractionation ($^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$ or 0.0172). When all the data are calculated using $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$, $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ values range from 0.0225684 ± 19 (Makishima and Nakamura, 1991) to 0.0225891 ± 26 (Tanimizu and Tanaka, 2002), which corresponds to ~ 9 ϵ -unit difference. Different batches of the JMC reference material (not reported in the publications) might have been used. We cannot exclude that the reference material is isotopically heterogeneous and also inter-laboratory biases. It must be also noted that studies reporting values of JMC-304 do not mention any peak-tail correction. However, the measurements were performed on mass spectrometers in which baselines were measured at half-masses, instead of deflecting the ion beam

as within the Triton instrument. This procedure integrates directly the peak-tail correction into the baseline measurements, but considers a linear interpolation instead of an exponential one. Here, we report a $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ value of 0.0225706 ± 9 (2 s.d. = 40 ppm, $n = 10$) for the JMC-304 (Table 3).

2.3.2. BHVO-2 and BCR-2 rock standards

$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ measured on the two basaltic rock standards BHVO-2 and BCR-2 are given in Table 3. Repeated measurements on different dissolutions gave the following results: $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225646 \pm 17$ (2 s.d. = 76 ppm; $n = 10$) for BHVO-2 and $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225663 \pm 7$ (2 s.d. = 31 ppm; $n = 8$) for BCR-2. Makishima and

Table 3

$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios corrected for the tailing effect determined for solution standards, rock standards and meteorites. Ames standards have been measured over the 8 TIMS sessions. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios determined during the sessions 6 and 7 are significantly higher than those measured in other sessions and correspond to the reference materials measured just before the replacement of the Faraday cups of our Triton instrument. Ce isotopic ratios of JMC-304, rock standards BHVO-2, BCR-2 and meteorites are normalized to the average AMES ratio measured during session 7 ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225746$). Reported errors correspond to internal errors (2 s.e.) for single measurements and external errors (2 s.d.) for repeated measurements. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios are expressed in ε -unit using $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (this study). Dup. means different duplicates of the same sample (different dissolutions) whereas re-run corresponds to several measurements of the same dissolution (+chemistry procedure).

	Session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.d.	ε Ce	2 s.d.
Ames	1 ($n = 6$)	0.0225725	0.0000015	3.15	0.68
Ames	2 ($n = 6$)	0.0225728	0.0000011	3.27	0.51
Ames	3 ($n = 7$)	0.0225729	0.0000008	3.31	0.31
Ames	4 ($n = 24$)	0.0225729	0.0000010	3.31	0.45
Ames	5 ($n = 4$)	0.0225723	0.0000006	3.06	0.24
Ames	6 ($n = 15$)	0.0225746	0.0000011	4.08	0.50
Ames	7 ($n = 8$)	0.0225746	0.0000003	4.09	0.14
Ames	8 ($n = 19$)	0.0225730	0.0000009	3.35	0.40
Mean 1 \pm 2 s.d.	($n = 89$)	0.0225732 \pm 18		3.45 \pm 0.80	
Mean 2 \pm 2 s.d.	($n = 66$)	0.0225727 \pm 5		3.24 \pm 0.23	
JMC-304					
Mean \pm 2 s.d.	($n = 10$)	0.0225706 \pm 9		2.32 \pm 0.38	
	Session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ε Ce	2 s.e.
BHVO-2 Dup.	2	0.0225649	0.0000004	−0.23	0.18
BHVO-2 rerun	2	0.0225640	0.0000005	−0.62	0.22
BHVO-2 rerun	2	0.0225637	0.0000006	−0.74	0.27
BHVO-2 Dup.	2	0.0225648	0.0000004	−0.27	0.19
BHVO-2 rerun	2	0.0225654	0.0000005	−0.02	0.22
BHVO-2 Dup.	3	0.0225653	0.0000004	−0.05	0.17
BHVO-2 Dup.	3	0.0225662	0.0000005	0.37	0.21
BHVO-2 Dup.	3	0.0225637	0.0000005	−0.77	0.24
BHVO-2 Dup.	4	0.0225644	0.0000003	−0.42	0.14
BHVO-2 rerun	8	0.0225638	0.0000003	−0.72	0.13
Mean BHVO-2 \pm 2 s.d.	($n = 10$)	0.0225646 \pm 17		0.35 \pm 0.76	
	Session	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ε Ce	2 s.e.
BCR-2 Dup.	4	0.0225663	0.0000003	0.39	0.14
BCR-2 Dup.	4	0.0225664	0.0000003	0.43	0.12
BCR-2 rerun	6	0.0225663	0.0000004	0.40	0.16
BCR-2 Dup.	7	0.0225656	0.0000004	0.08	0.18
BCR-2 Dup.	7	0.0225663	0.0000003	0.39	0.14
BCR-2 rerun	8	0.0225662	0.0000003	0.34	0.12
BCR-2 rerun	8	0.0225664	0.0000003	0.43	0.12
BCR-2 rerun	8	0.0225669	0.0000005	0.65	0.23
Mean BCR-2 \pm 2 s.d.	($n = 8$)	0.0225663 \pm 7		0.39 \pm 0.31	
Allende	Session 7	0.0225657	0.0000004	0.12	0.17
Sahara 97072	Session 7	0.0225652	0.0000003	−0.11	0.15
Mean CHUR \pm 2 s.d.	($n = 2$)	0.0225654 \pm 7		0.01 \pm 0.32	

Nakamura (1991) measured the BCR-1 rock standard and we note a difference of 0.5 ε -unit between our BCR-2 result and their BCR-1 measurement. According to the study of Raczek et al. (2003), the two standards BCR-1 and BCR-2 have the same Nd isotope composition. Then it seems reasonable to assume that their Ce isotopic compositions are also identical and that the difference represents an analytical bias.

2.3.3. Chondrites

Two pioneer studies provided Ce isotopic values for meteoritic materials including chondrites and achondrites from the eucrite group (Shimizu et al., 1984; Makishima

and Masuda, 1993). The average chondritic value for $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ was defined at 0.0225652 ± 24 and is equal to 0.0225664 when the data are normalized to our BCR-2 value (see part 2.3.2). Here, we report values for the carbonaceous chondrite Allende and the enstatite chondrite Sahara 97072. The measured ratios are not only indistinguishable (0.0225654 ± 7 , 2 s.d. = 32 ppm, $n = 2$) but also similar to the previously recommended value for chondrites considering the uncertainty (Table 3, Fig. 7). During the analysis of the chondrites, no significant tailing effect was observed ($\Delta\varepsilon\text{Ce} = 0.09$), so no peak-tail correction was applied to the chondritic $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio. This value is used here as CHUR reference to calculate all εCe values.

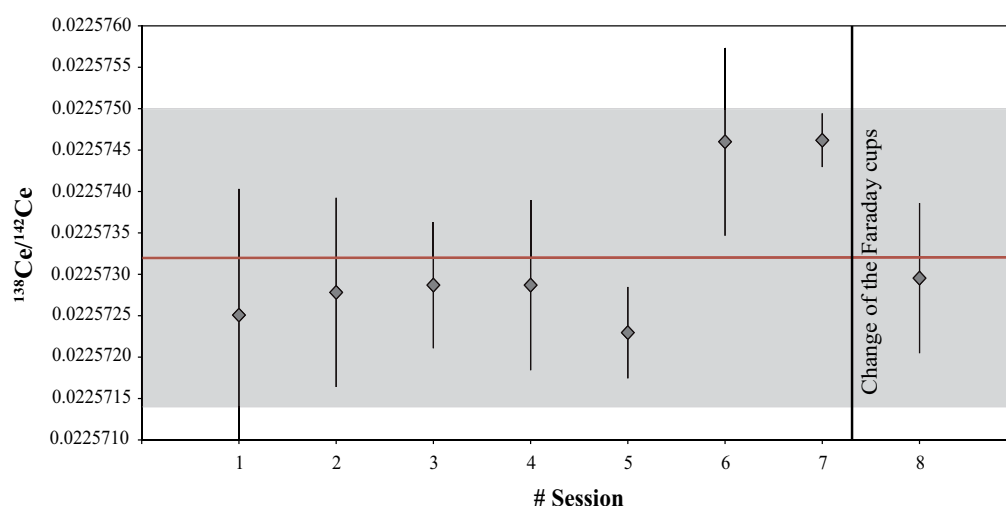


Fig. 6. Evolution of the mean $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of the Ames reference material calculated for every analytical session. The thick line represents the average $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ value of the Ames reference material; it is equal to 0.0225732. The gray field corresponds to the external reproducibility ($2\sigma = 80$ ppm).

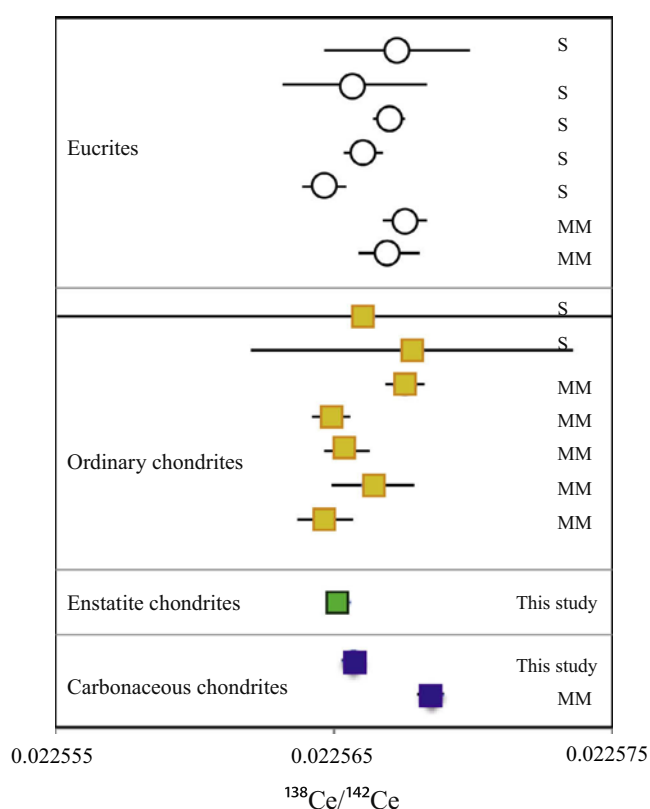


Fig. 7. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured in chondrites (carbonaceous, ordinary and enstatite chondrites), and eucrites (here basaltic with a chondritic La/Ce ratio). Measurements in this study are compared to those published by Makishima and Masuda, 1993 (labeled MM) and Shimizu et al., 1984 (labeled S). Note here that we have improved the analytical precision and the two chondrites measured in this study have the same $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio. Literature data have been normalized to the BCR value (see text for more detail).

3. LESSER ANTILLES ARC: MARTINIQUE ISLANDS LAVAS

3.1. Framework and sample description

The Lesser Antilles arc results from the west-northwest subduction of the Atlantic lithosphere beneath the Caribbean Plate. Martinique is located in the central part of the Lesser Antilles arc and has recorded the most complete history of the arc with three main phases of volcanic activity (old volcanism: 24.8–20.8 Ma, intermediate volcanism: 16.1–7.1 Ma, and recent volcanism: 5.1 Ma-present-day; Germa et al., 2010, 2011a,b). Martinique lavas exhibit a large range of Sr–Nd–Pb–Hf isotopic compositions covering the entire range known for worldwide island arc lavas (White and Dupré, 1986; Davidson, 1987; Carpentier et al., 2008; Labanieh et al., 2010). The origin of these isotopic variations is linked to the involvement of sediments, but whether it is through crustal assimilation or by recycling of subducted sediments in the mantle wedge remains highly debated (Davidson, 1986, 1987; White and Dupré, 1986; Davidson and Harmon, 1989; Thirlwall et al., 1996; Smith et al., 1997; Labanieh et al., 2010, 2012; Bezard et al., 2014; Tang et al., 2014). The sediments deposited on the Atlantic plate that enters the Lesser Antilles subduction zone form a pile that gets thicker towards the South when approaching the South American continent. They have been intensively studied by Carpentier et al. (2008, 2009) who demonstrated the overwhelming influence of the terrigenous material coming from the erosion of the Guyana and Brazilian shields (White and Dupré, 1986). They all have isotopic characteristics typical of old crustal material with radiogenic Sr and Pb isotope compositions and unradiogenic Nd and Hf (Carpentier et al., 2008, 2009).

We measured the Ce isotopic composition of 30 Martinique samples (11 basalts, 16 andesites and 3 dacites) representative of all the eruptive phases documented on the island and previously analyzed for major-, trace elements and Sr, Nd, Hf and Pb isotopes by Labanieh et al. (2010, 2012). We also analyzed 5 sediments drilled on the Demerara rise (Site DSDP 144: Leg 14) previously studied by Carpentier et al. (2008, 2009). The sediments include two samples from unit 5 (144-7-1W-125-130 and 144-6-1W-46-48-DD collected at 2799 and 2795 meters below sea level, respectively) that consist mainly of terrigenous claystones, siltstones and sandstones with ages of 106 and 104 Ma, respectively. Sample 144A-6-1W-125-130 was collected 2663 m below the sea level (unit 3) and is a 90 Ma-old black shale. The two shallowest samples are from the unit 2 that corresponds to gray marl and chalk ooze (144-3-1W-120-121 and 144A-3-3W-125-126 with ages of 70 and 59 Ma, respectively). They were collected at 2644 and 2190 meters below the sea level, respectively. Site-144 sediments display large variation in Ce anomalies, Ce/Ce* between 0.6 and 1 (Carpentier et al., 2008). The five analyzed sediments cover this range of chemical composition: sample 144A-6-1W-125-130 has the highest negative Ce anomaly (0.61), whereas samples from unit 2 have intermediate values (0.86–0.92) and samples from unit 5 show no

Ce anomalies (0.97–1.03). Rare earth element data are reported in the [Supplementary material](#). Site 144 is located on the edge of the South American rise, 700 km southeast of the volcanic arc. DSP 78A Site-543 is located closer to the Antilles arc in front to Dominica Island however several isotope studies have shown that sediments from this drilling site do not correspond to the subducted material involved in the magma genesis, contrary to Site-144 sediments (Carpentier et al., 2008; Labanieh et al., 2010). To complete this study we analyzed 4 MORB samples coming from the northern Mid-Atlantic Ridge (Ridelente DR10 and Mapco CH98 DR11) and from the Pacific Ridges (Guayamas Basin: Searise 2 DR07, and East-Pacific Rise: Naudur DR21-4). Complementary geochemical data on these samples are published in Schiano et al. (1997), David et al. (2000), Chauvel and Blichert-Toft (2001), Debaille et al. (2006), Cottrell and Kelley (2013) and Gale et al. (2013).

3.2. Ce isotopic compositions

Results are presented in Table 4. Most samples have been measured several times including re-runs of the same filaments and duplicates (different dissolutions). On average the external reproducibility is equal to 38 ppm, equivalent to that determined on the repeated measurements of the BCR-2 standard. We note that 2 samples show larger uncertainties (06MT34 and 06MT23 with uncertainty of 1.3 epsilon). These two samples come from the submarine Jacob phase. We cannot exclude heterogeneities in the powder that could be due to seawater-derived phases. Martinique Island lavas define a range of ϵ_{Ce} values from -0.18 ± 0.46 (06MT71) to 1.69 ± 0.94 (06MT37). All these samples are relatively young in comparison to the ^{138}La half-life so the age correction is negligible (see Table 4). The maximum correction is applied to ancient lavas and is still lower than 0.16 ϵ -unit, so lower than the internal uncertainty. On average, old and intermediate lavas have the lowest Ce isotope ratios ($\epsilon_{\text{Ce}} < 0.4$) except the two intermediate lavas 06MT60 and 06MT72 that have higher Ce isotopic compositions ($\epsilon_{\text{Ce}} = 1.4$ and 1.6, respectively). Recent lavas have epsilon Ce values in the range -0.1 to 1.7.

MORB samples from both Atlantic and Pacific Ocean have the lowest Ce isotope ratios and define a ϵ_{Ce} range between -1.07 ± 0.11 (for Naudur) and -0.38 ± 0.37 (for Ridelente DR10). The average MORB ϵ_{Ce} is -0.77 ± 0.58 . Makishima and Masuda (1994) analyzed 16 Atlantic and Pacific MORB and determined an average value of $\epsilon_{\text{Ce}} = -1.34$. Although this latter value and ours are in agreement within uncertainty, we suspect an analytical bias (see part 2.3.2). When the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ data of Makishima and Masuda (1994) are normalized with the BCR, their MORB average value is $-0.98 \epsilon_{\text{Ce}}$. This value is similar to our ϵ_{Ce} mean MORB value (-0.77 ± 0.58 , 2 s.d.).

Sediments have high Ce isotopic ratios with ϵ_{Ce} ranging from 1.38 ± 0.14 (144-6-1W-46-48-DD) to 2.44 ± 0.12 (144A-3-3W-125-126). $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios do not correlate with $\text{La}_\text{N}/\text{Ce}_\text{N}$ showing that sediments had different initial Ce isotopic compositions (see [Supplementary data](#)). Initial

Table 4

Measured Ce isotope ratios for Martinique lavas, sediments from the DSDP-site 144, and fresh MORB samples (Ridelente and Mapco are from Atlantic ocean, Naudur and Searise 2 from Pacific ocean). The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ are corrected for the tailing effect. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ expressed in ε -unit uses $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (this study). Reported errors correspond to internal errors (2 s.e.) for single measurements and external errors (2 s.d.) for average measurements.

Sample name	Rock type	Age (Ma)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	εCe	2 s.e.	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ initial
<i>Martinique lavas</i>							
<i>Old arc lavas</i>							
06MT53	Andesite	23.4	0.0225645	0.0000005	−0.38	0.22	0.0225644
06MT53 Rerun			0.0225646	0.0000008	−0.37	0.33	0.0225644
06MT53 Dup			0.0225660	0.0000009	0.25	0.39	0.0225658
06MT53 Dup			0.0225651	0.0000005	−0.11	0.20	0.0225650
06MT53 Rerun			0.0225652	0.0000004	−0.07	0.19	0.0225651
06MT53 mean (± 2 s.d.)			0.0225651	0.0000012	−0.14	0.52	
06MT54	Basaltic andesite	20.8	0.0225647	0.0000005	−0.30	0.21	0.0225646
06MT54 Dup			0.0225653	0.0000003	−0.06	0.15	0.0225651
06MT54 mean (± 2 s.d.)			0.0225650	0.0000007	−0.18	0.33	
06MT68	Basalt	24.8	0.0225658	0.0000010	0.19	0.42	0.0225656
06MT68 Dup			0.0225646	0.0000005	−0.34	0.22	0.0225645
06MT68 mean (± 2 s.d.)			0.0225652	0.0000017	−0.07	0.75	
<i>Intermediate arc lavas</i>							
06MT73	Dacite	16.1	0.0225652	0.0000006	−0.09	0.27	0.0225651
06MT73 Dup			0.0225664	0.0000003	0.46	0.14	0.0225663
06MT73 Dup			0.0225648	0.0000003	−0.26	0.13	0.0225647
06MT73 Rerun			0.0225644	0.0000003	−0.45	0.14	0.0225643
06MT73 mean (± 2 s.d.)			0.0225652	0.0000018	−0.08	0.79	
06MT71	Basalt	10.3	0.0225650	0.0000010	−0.18	0.46	0.0225649
06MT69	Basalt	10.9	0.0225663	0.0000010	0.40	0.45	0.0225662
06MT69 Rerun			0.0225665	0.0000005	0.48	0.20	0.0225664
06MT69 Dup			0.0225661	0.0000003	0.30	0.13	0.0225660
06MT69 mean (± 2 s.d.)			0.0225663	0.0000004	0.40	0.18	
06MT72	Dacite	7.1	0.0225687	0.0000005	1.45	0.22	0.0225686
06MT72 Dup			0.0225693	0.0000003	1.72	0.13	0.0225692
06MT72 Rerun			0.0225690	0.0000008	1.60	0.34	0.0225690
06MT72 Dup			0.0225690	0.0000003	1.60	0.13	0.0225690
06MT72 Rerun 1			0.0225689	0.0000003	1.57	0.14	0.0225689
06MT72 Rerun 2			0.0225687	0.0000003	1.44	0.14	0.0225687
06MT72 mean (± 2 s.d.)			0.0225689	0.0000005	1.56	0.21	
06MT60	Andesite	8.8	0.0225691	0.0000003	1.65	0.14	0.0225690
06MT60 Rerun			0.0225686	0.0000004	1.40	0.16	0.0225685
06MT60 Dup			0.0225685	0.0000003	1.36	0.12	0.0225684
06MT60 Dup			0.0225676	0.0000003	0.98	0.15	0.0225675
06MT60 mean (± 2 s.d.)			0.0225684	0.0000012	1.35	0.55	
<i>Recent arc lavas</i>							
06MT14	Andesite	1.53	0.0225674	0.0000004	0.91	0.18	0.0225674
06MT14 Rerun			0.0225665	0.0000005	0.50	0.21	0.0225665
06MT14 Dup			0.0225681	0.0000004	1.21	0.16	0.0225681
06MT14 mean (± 2 s.d.)			0.0225674	0.0000016	0.87	0.71	
06MT30	Basaltic andesite	3.01	0.0225681	0.0000004	1.21	0.19	0.0225681
06MT30 Rerun			0.0225668	0.0000005	0.64	0.23	0.0225668
06MT30 Dup			0.0225664	0.0000004	0.46	0.19	0.0225664
06MT30 Rerun			0.0225669	0.0000003	0.64	0.12	0.0225668
06MT30 mean (± 2 s.d.)			0.0225671	0.0000015	0.74	0.65	0.0225670
06MT04	Andesite	1.87	0.0225664	0.0000004	0.46	0.20	0.0225664
06MT10	Andesite	2.11	0.0225677	0.0000004	1.03	0.19	0.0225677
06MT13	Andesite	2.55	0.0225677	0.0000004	1.03	0.19	0.0225677
06MT19	Andesite	1.75	0.0225668	0.0000005	0.63	0.21	0.0225668
06MT19 Dup			0.0225672	0.0000003	0.79	0.12	0.0225672
06MT19 mean (± 2 s.d.)			0.0225670	0.0000005	0.71	0.21	

Table 4 (continued)

Sample name	Rock type	Age (Ma)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	δCe	2 s.e.	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ initial
06MT32	Basalt	5.13	0.0225659	0.0000004	0.20	0.20	0.0225658
06MT32 Rerun			0.0225652	0.0000004	−0.08	0.16	0.0225652
06MT32 Leached			0.0225667	0.0000009	0.57	0.40	0.0225666
06MT32 Dup			0.0225652	0.0000009	−0.07	0.39	0.0225652
06MT32 Dup			0.0225657	0.0000003	0.14	0.15	0.0225657
06MT32 mean (± 2 s.d.)			0.0225657	0.0000012	0.15	0.53	
06MT23	Basaltic andesite	4.86	0.0225675	0.0000006	0.93	0.26	0.0225675
06MT23 Dup			0.0225663	0.0000010	0.38	0.46	0.0225662
06MT23 Rerun			0.0225642	0.0000004	−0.52	0.17	0.0225642
06MT23 Dup			0.0225650	0.0000004	−0.18	0.19	0.0225649
06MT23 mean (± 2 s.d.)			0.0225657	0.0000029	0.15	1.27	
06MT34	Basaltic andesite	4.10	0.0225654	0.0000004	0.00	0.19	0.0225654
06MT34 Dup			0.0225646	0.0000008	−0.37	0.35	0.0225645
06MT34 Dup			0.0225675	0.0000006	0.92	0.25	0.0225674
06MT34 mean (± 2 s.d.)			0.0225658	0.0000030	0.18	1.33	
06MT61	Basaltic andesite	1.12	0.0225652	0.0000005	−0.10	0.21	0.0225652
06MT55	Andesite	1.33	0.0225667	0.0000005	0.59	0.20	0.0225667
IAR	Basalt	0.64	0.0225671	0.0000004	0.77	0.20	0.0225671
IAR Dup			0.0225646	0.0000006	−0.36	0.29	0.0225646
IAR Dup			0.0225665	0.0000003	0.51	0.14	0.0225665
IAR mean (± 2 s.d.)			0.0225661	0.0000027	0.30	1.19	
06MT40	Andesite	0.19	0.0225666	0.0000004	0.51	0.18	0.0225665
06MT40 Rerun			0.0225655	0.0000005	0.04	0.24	0.0225655
06MT40 Rerun			0.0225656	0.0000003	0.07	0.15	0.0225656
06MT40 Dup			0.0225654	0.0000004	0.01	0.18	0.0225654
06MT40 mean (± 2 s.d.)			0.0225658	0.0000011	0.16	0.47	
06MT18	Andesite	0.35	0.0225665	0.0000004	0.50	0.19	0.0225665
06MT28	Andesite	0.54	0.0225663	0.0000002	0.42	0.10	0.0225663
04MT07	Andesite	0.34	0.0225680	0.0000009	1.17	0.38	0.0225680
04MT07 Dup			0.0225681	0.0000003	1.20	0.14	0.0225681
04MT07 Rerun			0.0225681	0.0000006	1.19	0.28	0.0225681
04MT07 Rerun			0.0225692	0.0000004	1.68	0.16	0.0225692
04MT07 mean (± 2 s.d.)			0.0225684	0.0000011	1.31	0.50	
06MT21 Rerun	Andesite	0.89	0.0225682	0.0000004	1.24	0.17	0.0225682
06MT21 Dup			0.0225679	0.0000003	1.12	0.14	0.0225679
06MT21 Rerun			0.0225679	0.0000003	1.11	0.13	0.0225679
06MT21 Rerun			0.0225680	0.0000008	1.14	0.34	0.0225680
06MT21 Dup			0.0225676	0.0000003	0.99	0.15	0.0225676
06MT21 mean (± 2 s.d.)			0.0225679	0.0000004	1.12	0.18	
06MT36	Dacite	1.00	0.0225685	0.0000006	1.39	0.28	0.0225685
06MT36 Rerun			0.0225680	0.0000005	1.17	0.20	0.0225680
06MT36 Dup			0.0225683	0.0000003	1.30	0.12	0.0225683
06MT36 Rerun			0.0225682	0.0000005	1.25	0.22	0.0225682
06MT36 mean (± 2 s.d.)			0.0225683	0.0000004	1.28	0.19	
06MT37	Basaltic andesite	0.32	0.0225685	0.0000005	1.36	0.21	0.0225685
06MT37 Rerun			0.0225700	0.0000005	2.03	0.22	0.0225700
06MT37 mean (± 2 s.d.)			0.0225692	0.0000021	1.69	0.94	
06MT06	Andesite	0.77	0.0225687	0.0000004	1.45	0.19	0.0225687
06MT50	Andesite	0.0019	0.0225668	0.0000006	0.62	0.28	0.0225671
06MT50 Dup			0.0225663	0.0000003	0.41	0.12	0.0225659
06MT50 mean (± 2 s.d.)			0.0225666	0.0000007	0.51	0.30	
06MT51	Andesite	0.0019	0.0225663	0.0000004	0.41	0.19	0.0225663

Sediments site-144

	Lithological unit	Age (Ma)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	δCe	2 s.e.	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ at 24.8 Ma
144-7-1W-125-130	U5: Quartzose Marlstone	106	0.0225691	0.0000003	1.62	0.15	0.0225688
144-7-1W-125-130 Rerun			0.0225688	0.0000008	1.50	0.34	0.0225686
144-7-1W-125-130 mean (± 2 s.d.)	and carbonaceous clay		0.0225689	0.0000004	1.56	0.16	

(continued on next page)

Table 4 (*continued*)

Sediments site-144

	Lithological unit	Age (Ma)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ϵCe	2 s.e.	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ at 24.8 Ma
144-6-1W-46-48-DD	U5: Quartzose Marlstone and carbonaceous clay	104	0.0225685	0.0000003	1.38	0.14	0.0225683
144-A6-1W-125-130	U3: black shales	90	0.0225698	0.0000004	1.93	0.18	0.0225693
144-3-1W-120-121	U2: zeolitic greenish gray marl	70	0.0225705	0.0000003	2.27	0.12	0.0225703
144-A3-3W-125-126	U2: zeolitic greenish gray marl	59	0.0225709	0.0000003	2.44	0.12	0.0225706

MORB

	Latitude	Longitude	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2 s.e.	ϵCe	2 s.e.
Ridelente DR10	16°09'N	46°40'W	0.0225642	0.0000003	−0.51	0.12
Ridelente DR10 Rerun			0.0225648	0.0000005	−0.25	0.23
Ridelente DR10 mean ($\pm 2\text{s.d.}$)			0.0225645	0.0000008	−0.38	0.37
Mapco CH98 DR11	30°41'N	1°50'W	0.0225635	0.0000003	−0.83	0.12
Searise 2 DR07	20°07'N	113°43'W	0.0225636	0.0000002	−0.81	0.10
Naudur DR21-4	18°45'S	113°26'W	0.0225630	0.0000003	−1.07	0.11

The bold values corresponds to the mean values of repeated measurements of a same sample, and they are the one used in the figures for those samples.

ϵCe values range from 1.27 (144-6-1W-46-48-DD) to 2.34 (144A-3-3W-125-126); they have slightly higher ϵCe than the Martinique lavas.

3.3. Discussion

Ce isotope ratios measured for Martinique lavas are intermediate between the values measured for MORB and for the local sediments drilled at DSP-site 144. This is also the case for Nd isotopes, as testified by the Ce vs. Nd isotope variation diagram in which Martinique lavas all plot between the two end-members (Fig. 7). In detail, old and intermediate lavas are closer to the depleted end-member than younger ones, except samples 06MT60 and 06MT72 that present negative ϵNd and radiogenic Ce signature similar to those measured in sediments. The two samples have high $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ ratios (3 and 3.6, respectively) whereas other lavas have lower ratios comprised between 1 and 1.5. Samples 06MT60 and 06MT72 are garnet-bearing dacites from Gros Ilet, which suggests that their elevated $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ value could be explained by fractionation of garnet (Labanieh et al., 2012). They also show high Sr and Pb isotope compositions together with low Nd and Hf signatures compared to other samples (Labanieh et al., 2010). Thus a large proportion of sediments up to 20% has also been proposed to account for their extreme isotopic compositions (cf. Davidson and Harmon, 1989; Labanieh et al., 2010). In Fig. 8 sample 06MT72 plots in the field formed by DSP-site 144 sediments. The sedimentary component involved in its genesis could be similar to sediments sampled in Unit 2 that have the highest Ce isotope ratios.

Labanieh et al. (2010) have proposed a binary mixing model between depleted and enriched end-members to explain the Sr–Nd–Pb–Hf isotope compositions of Martinique lavas. The curvature and the asymptotes of mixing hyperbolas allowed them to precisely determine

the isotope compositions of the different end-members. They suggested the involvement of two enriched end-members with distinct Sr and Pb isotopic compositions but similar $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios. The Ce–Nd isotope compositions of Martinique lavas, Atlantic MORB and sediment samples from DSP-site 144 support their binary mixing model. The apparent scattering of our data furthermore offers additional information involving the participation of sediments with different Ce isotope compositions and/or variations in the melting process itself such as the effect of melting on the Light REE ratios.

3.3.1. Mixing of two components and effect of partial melting

In Fig. 8A we illustrate the two-end-members mixing model discussed by Labanieh et al. (2010) and consider the effect of partial melting of sediments on the curvature of the mixing trends. The depleted end-member corresponds to the average of the MORB samples. ϵCe and ϵNd are −0.77 and 10.3, respectively (mean value of measured compositions after BCR-2 standard normalization of Ce isotope data), whereas Ce and Nd concentrations are taken as similar to the Depleted MORB Mantle (Ce = 0.772 ppm and Nd = 0.713 ppm (Ce/Nd = 1.08), see Salters and Stracke, 2004). The enriched end-member corresponds to the mean value of the 5 sediments from DSDP-site 144, i.e., ϵCe = 1.92 and ϵNd = −14 (all isotopic compositions and concentrations are summarized in Table 5). Its Ce/Nd ratio controls the curvature of the mixing curve. Labanieh et al. (2010) did not use the trace element concentrations measured in the sediments to constrain mixing hyperbolas, but they considered instead the concentrations of the carbonate-free local sediments as calculated by Carpentier et al. (2009). The reason was that sediments drilled at DSDP-site 144 were deposited at shallow water-level on the Demerara rise whereas subducted sediments have reached a depths greater than the

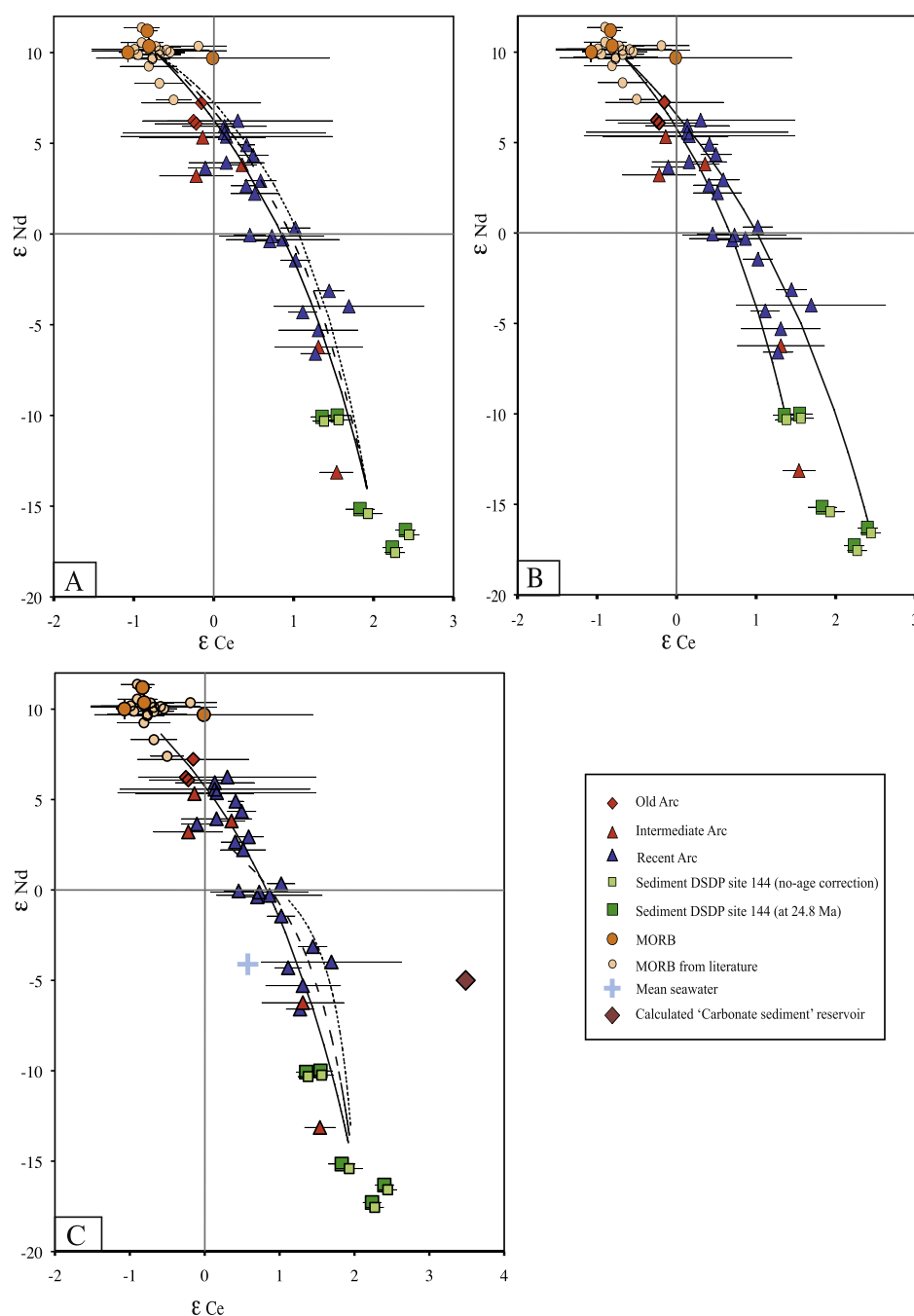


Fig. 8. ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} isotope diagram showing the position of Martinique lavas relative to MORB samples and sediments from DSDP-site 144. Ce and Nd isotope ratios were not corrected for radioactive decay between emplacement ages and present, except for sediments, we used the age of the oldest lava (24.8 Ma), in order to quantify their composition at the age of arc construction. Nd data are from literature (Martinique samples: Labanieh et al., 2010; sediments: Carpentier et al., 2008; MORB: Chauvel and Blichert-Toft, 2001; Debaille et al., 2006). Previously published MORB samples are from Makishima and Masuda (1994). $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (this study); $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512630$ (Bouvier et al., 2008). Error bars are either 2 s.e. when a single analyses has been made on the sample or 2 s.d. when the sample has rerun and/or duplicate analysis (see Table 4). The external reproducibility on Ames reference material is 80 ppm. In each diagram hyperbolas are calculated considering the end-members defined in Table 5. (A) Mixing between 2 end-members but considering different Ce and Nd concentrations of the enriched end-member that reflect the effect of partial melting on the Ce/Nd ratio. An increase of 44% of the Ce/Nd ratio is a maximum (see text for more explanation, dotted curve). (B) Solid–solid mixing with two enriched end-members corresponding to the two extreme values measured in sediments from DSDP-site 144. (C) Mixing models with three end-members. The third end-member has been calculated from the seawater composition (Shimizu et al., 1994; Tazoe et al., 2011) and considering an evolution during 100 Ma of a carbonate reservoir similar to the Mean Carbonate Sediments from DSDP site 495 (Patino et al., 2000) for the Ce and Nd concentrations. The contribution of this carbonate reservoir in the mixing is 1% (plain curve), 10% (dashed curve), and 20% (dotted curve).

Table 5

Trace element concentrations and isotopic ratios of the various end-members used to model the mixing arrays shown in Fig. 8. The depleted end-member isotope composition corresponds to the average of MORB samples ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225633$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51314$; this study; Makishima and Masuda, 1994; Chauvel and Blichert-Toft, 2001; Debaille et al., 2006). The concentrations are those calculated for the Depleted MORB Mantle by Salters and Stracke (2004). The enriched end-member in Fig. 8A is the mean value of the 5 sediments from DSDP-site 144. *The three different Ce and Nd concentrations correspond to the plain, dashed and dotted mixing curves (see text). In Fig. 8B the two different enriched end-members correspond to the two extreme sediments from DSDP-site 144, 144A-3-3W-125-126 and 144-6-1W-46-48-DD. In Fig. 8C three end-members are defined. The two first ones are those defined in 8A and the last one is a calculated “carbonate sediment reservoir”. We have considered the Ce–Nd isotopic composition of seawater (Shimizu et al., 1994; Tazoe et al., 2011) and an evolution during 100 Ma using the Ce and Nd concentrations of the Mean Carbonate Sediments calculated by Patino et al. (2000) from the samples drilled at DSDP-site 495 (Patino et al., 2000).

	8A		8B		8C		
	Depleted end-member	Enriched end-member	Depleted end-member	Enriched end-member	Depleted end-member	Enriched end-member	Calculated “carbonate sediment” reservoir
$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	0.0225633	0.0225697	0.0225633	0.0225685/ 0.0225709	0.0225633	0.0225697	0.0225733
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.51314	0.51191	0.51314	0.51210/ 0.51178	0.51314	0.51191	0.51237
[Nd] ppm	0.713	22.6/22.6/10*	0.713	15.4/8.2	0.713	14	6.79
[Ce] ppm	0.772	50.5/60/32*	0.772	33.7/17.9	0.772	29.9	2.4
Ce/Nd	1.08	2.2/2.7/3.2	1.08	2.2/2.2	1.08	2.14	0.35

Carbonate Compensation Depth (CCD). This choice corresponds to a Ce/Nd ratio of 2.2 and the associated mixing trend is represented in Fig. 8A by the plain curve. We note that about half of our samples can be explained by this mixing-trend. All others fall to the right of the plain curve.

As an alternative, the Ce/Nd ratio of the enriched end-member can be determined from the Ce/Nd *vs.* $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ anti-correlation by the Martinique lavas (see Supplementary material D). Considering that the enriched component has a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.51181 (Labanieh et al., 2010) gives a value of 2.7 for the Ce/Nd ratio, slightly higher than the one determined by Carpentier et al. (2009). The associated mixing curve is plotted with a dashed line in Fig. 8A. The increase of the curvature allows to explain some of the datapoints falling to the right of the plain curve, but not those with the most radiogenic Ce compositions at a given ϵNd .

Lastly, Johnson and Plank (1999) have shown that partial melting increases the Ce/Nd ratio by 10–44% depending on the *P–T* conditions (800 °C/900 °C at 2 GPa) whereas dehydration has a limited effect on REE fractionation. Another way to increase the Ce/Nd ratio of the enriched-member, and thus to explain the data to the right of the plain and dashed curves in Fig. 8A, may be to integrate the effect of partial melting during sediment recycling by subduction. Doing this, we obtain a Ce/Nd ratio of 3.2 for the enriched end-member when the maximum increase of 44% is considered. This new value corresponds to the dotted mixing curve in Fig. 8A and allows reproducing datapoints that were not explained by previous mixing curves. Thus, the incorporation of sediments similar to those drilled at DSDP-site 144 through variable degrees of partial melting can explain the isotope signature of Martinique lavas.

3.3.2. Heterogeneity in the enriched end-member

The apparent scattering of our data in the ϵCe *vs.* ϵNd diagram may also reflect the contribution of sediments with different Ce isotopic compositions, as suggested by the range of variations observed for sediments from DSDP-Site 144.

Hence, the two curves reported in Fig. 8B consider the depleted end-member defined in subsection 3.3.1 and two enriched end-members having distinct Ce contents and isotope compositions corresponding to those of the two sediment samples with extreme $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios (144-6-1W-46-48-DD and 144A-3-3W-125-126). This coincidentally corresponds to the same Ce/Nd ratio of 2.2 for both enriched end-members as sample 144-6-1W-46-48-DD has Ce and Nd contents about twice those of sample 144A-3-3W-125-126 (Carpentier et al., 2008). Most of our Martinique samples fall between the two modeled mixing curves in the ϵCe *vs.* ϵNd diagram, thus suggesting that the width of the mixing array may be due to the intrinsic, isotopic and chemical heterogeneity of subducted sediments. This is furthermore reinforced by the fact that we have no evidence that the 5 documented samples define the whole range of variations of Ce compositions.

3.3.3. Incorporation of pelagic sediments

Finally a third scenario considers the involvement of sediments, with negative Ce anomalies (i.e., $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1$). Most of the Martinique lavas present small negative Ce anomalies between 0.87 and 1.00, except sample 06MT34 that shows a Ce/Ce* ratio of 0.68 (see Supplementary data). Such Ce signatures are difficult to explain with the two scenarios previously discussed (subsections 3.3.1 and 3.3.2). Sediments sampled at DSDP-site 144 indeed show Ce anomalies of the same order than lavas (except sample 144A-6-1W-125-130 with a Ce/Ce* of 0.65) and mixing with depleted MORB mantle material in the mantle wedge should have reduced if not cancel the cerium anomalies. Hence, the involvement of a third end-member with large negative Ce anomalies such as hydrothermal and/or authigenic materials (e.g. fish debris) in the mixing could explain the REE patterns of the lavas.

Fig. 1B shows that within 100 Ma, hydrothermal and average authigenic sediments increase their Ce isotope composition by about 2 ϵCe -units. Based on this observation, we modeled the Ce and Nd isotopic compositions of a

“theoretical” carbonate sediment reservoir that would have formed from seawater 100 Ma ago (which corresponds to the age of the subducted plate). Its initial isotope composition corresponds to the average seawater calculated from literature data, i.e., $\epsilon\text{Ce} = 0.58$ and $\epsilon\text{Nd} = -4.11$ (Shimizu et al., 1994; Tazoe et al., 2011) which is in agreement with the seawater Nd isotope signature estimated for Atlantic ocean from the measurements of late Cretaceous biogenic apatite (fish teeth and bones) and foraminifera (see the compilation in Moiroud, 2014). Its present-day isotope composition results from 100-Ma radioactive decay with a La/Ce ratio of 3.7. This last value corresponds to the mean carbonate sediment determined by Patino et al. (2000) from samples drilled at DSDP-site 495; it is consistent with the determination of Plank and Langmuir (1998) based on samples from the same site (see also Doucelance et al., 2014). Three-end-member mixing models including depleted mantle, terrigenous sediments (both as defined in Fig. 8A) and the modeled carbonate sediment reservoir are presented in Fig. 8C. They consider the involvement of carbonate sediments in mass proportions of 1% (plain curve), of 10% (dashed curve) and of 20% (dotted curve), respectively. A contribution as low as 1% does not modify the mixing curves; the plain curves in Fig. 8A and C are identical. Higher contributions move the mixing curves to the right of the ϵCe vs. ϵNd diagram, as expected. However, maximum ϵNd thus calculated are ~ 0 so that our intermediate and old samples from Martinique are not reproduced anymore. Lastly, contributions higher than 10% would produce samples that will be mainly located in the lower-right quadrant of the diagram (positive ϵCe , negative ϵNd signature). Alternatively, a two-component mixing between a depleted end-member and the carbonate sediment reservoir would increase ϵNd values. However, it would plot as a convex curve in the ϵCe vs. ϵNd diagram because the Ce/Nd ratio of the carbonate sediment reservoir is lower than that in the depleted end-member (0.35 and 1.08, respectively). Hence, such a mixing would not reproduce samples plotting in the upper-right quadrant of the ϵCe vs. ϵNd diagram (positive ϵCe and ϵNd), as it is the case for some of our samples and also for samples from other arc lavas. Notably samples from Solomon and Bonin Islands are mainly characterized by positive values for both ϵCe and ϵNd (up to $+2.6$ ϵCe for a ϵNd of $+7.1$) (Shimizu et al., 1992).

4. SUMMARY

We present a study on the Ce isotope systematics using the most recent generation of TIMS. Ce isotopes are measured as oxide species on a Finnigan Triton instrument in static mode with relay matrix rotation on double Re filaments. A correction of the ^{140}Ce peak-tail is performed using a two magnetic field step measurement procedure. The Ce reference material used here is an AMES standard with an average $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ of 0.0225732 ± 18 (2 s.d.; 80 ppm; $n = 89$). This value is in agreement with previous measurements by Willbold (2007); however the uncertainty is higher owing to drift of isotopic ratios measured in static mode over the duration of this study (33 months). When the reproducibility is calculated from standards measured

during the same analytical session, it is on average equal to 40 ppm. All the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios have been normalized to the AMES value of 0.0225746 (measured in session 7, 2 s.d. = 14 ppm, $n = 8$), a session during which the chondritic value has been defined and the peak tailing was negligible. Repeated dissolutions and measurements of the two rock-standards BHVO-2 and BCR-2 provide external reproducibilities of 76 ppm ($n = 10$) and 31 ppm ($n = 8$), respectively. All duplicate and rerun analyses of Martinique Island lavas fall within these external reproducibility estimates. Finally, the analyses of two chondrites provide a value of 0.0225654 ± 7 in good agreement with previous studies.

$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios measured for Martinique lavas show a limited range (~ 2 ϵ -units) that generally follows binary mixtures between depleted and enriched end-members when coupled to Sm–Nd isotopic systems. As for Sr, Nd and Pb isotopes, the Ce isotope composition of the enriched end-member is consistent with that of subducted sediments similar to those sampled at DSDP-site 144. The Martinique lavas in the ϵCe vs. ϵNd diagram define a broad mixing array. The apparent scattering can be explained by the participation of sediments with different Ce isotope compositions and/or variation in the melting process itself as the effect of melting on the LREE ratios. The Ce isotope compositions of the lavas, however, do not require the presence of authigenic and/or hydrothermal sediments in the mixing.

More Ce studies on various subduction zones, MORB, OIB and continental material will help to further understand the Ce history on Earth reservoirs. The full potential of Ce isotopes as a petrogenetic tracer should be best expressed in ancient settings, where Rb–Sr and U–Th–Pb systematics are often blurred by severe disturbances inherent to the great elemental mobility of both parent and daughter isotopes and where La and Ce are not affected by alteration and metamorphism.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Matthias Willbold for providing us the Ames Ce reference material and Masaharu Tanimizu for the JMC-304 reference material. We also acknowledge Pierre Schiano for furnishing the MORB samples and the Smithsonian Institution National Museum of Natural History and the Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris for the meteorites. We are grateful to Chantal Bosq who helped us in the clean lab. The paper was improved by critical reviews by Associate Editor Andreas Stracke, two anonymous reviewers and William White. Frances van Wyk de Vries helped us with the quality of the manuscript. This research was financed by the French Government Laboratory of Excellence initiative n°ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 125.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.002>.

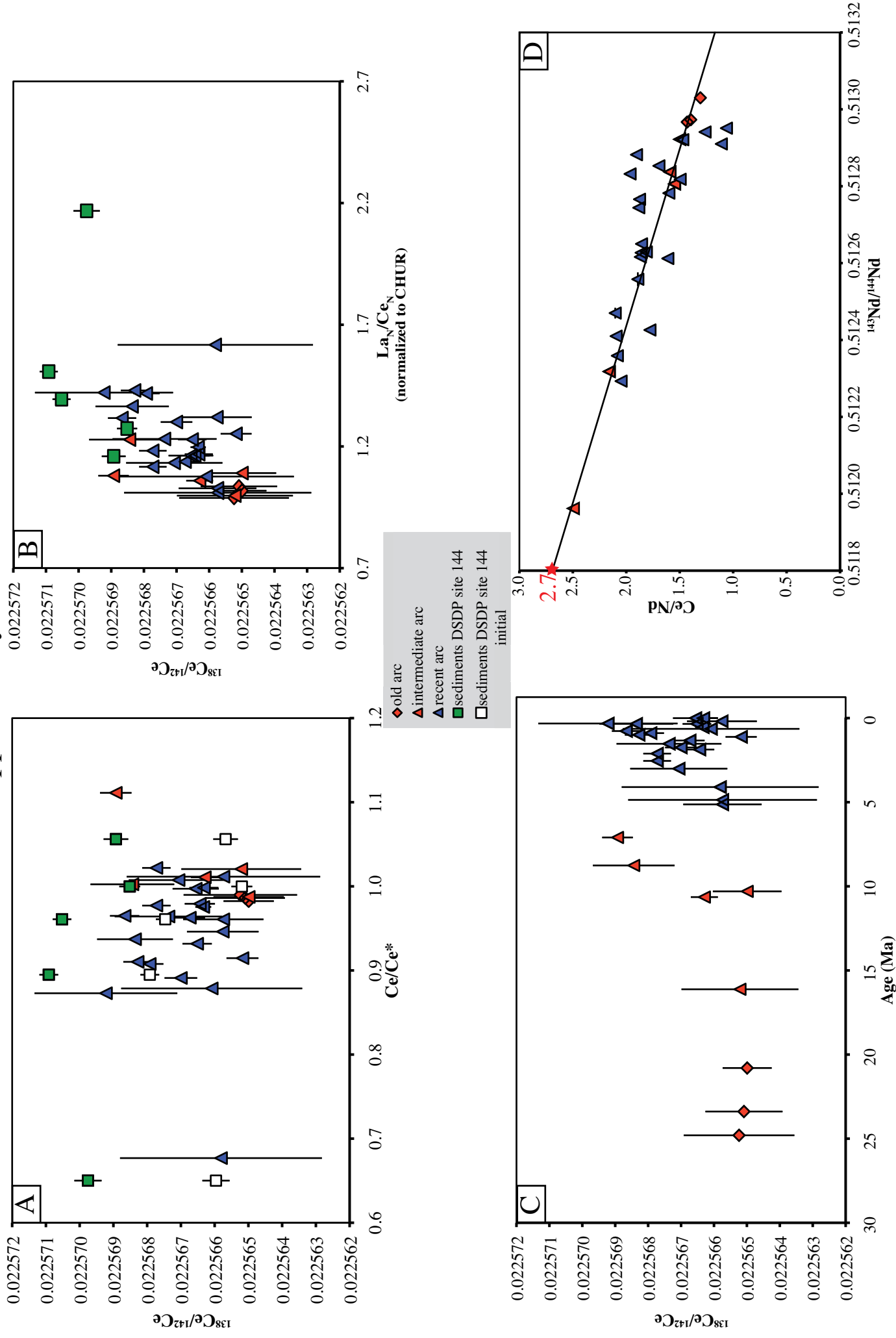
REFERENCES

- Alibo D. S. and Nozaki Y. (1999) Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(3/4), 363–372.
- Amakawa H., Ingri J., Masuda A. and Shimizu H. (1991) Isotopic composition of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents seas, and the Gulf of Bothnia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 554–565.
- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.
- Bezard R., Davidson J. P., Turner S., Macpherson C. G., Lindsay J. M. and Boyce A. J. (2014) Assimilation of sediments embedded in the oceanic arc crust: myth or reality?. *Earth Planet. Sci. Lett.* **395** 51–60.
- Bouvier A., Vervoort J. D. and Patchett P. J. (2008) The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57.
- Carpentier M., Chauvel C. and Mattielli N. (2008) Pb–Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**, 199–211.
- Carpentier M., Chauvel C., Maury R. C. and Mattielli N. (2009) The “zircon effect” as recorded by the chemical and Hf isotopic composition of Lesser Antilles forearc sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 86–99.
- Chauvel C. and Blichert-Toft J. (2001) A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **190**, 137–151.
- Cottrell E. and Kelley K. A. (2013) Redox heterogeneity in Mid-Ocean Ridge Basalts as a function of mantle source. *Science* **340**, 1314–1317.
- David K., Schiano P. and Allègre C. J. (2000) Assessment of the Zr/Hf fractionation in oceanic basalts and continental materials during petrogenetic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **178**, 285–301.
- Davidson J. P. (1986) Isotopic and trace element constraints on the petrogenesis of subduction-related lavas from Martinique, Lesser Antilles. *J. Geophys. Res.* **91**, 5943–5962.
- Davidson J. P. (1987) Crustal contamination versus subduction zone enrichment: examples from Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2185–2198.
- Davidson J. P. and Harmon R. S. (1989) Oxygen isotope constraints on the petrogenesis of volcanic arc magmas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **95**, 255–270.
- Debaille V., Blichert-Toft J., Agranier A., Doucelance R., Schiano P. and Albarede F. (2006) Geochemical component relationships in MORB from the Mid-Atlantic Ridge, 22–35°N. *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 844–862.
- Deschamps P., Doucelance R., Ghaleb B. and Michelot J. L. (2003) Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* **201**, 141–160.
- Dickin A. P. (1987) La–Ce dating of Lewisian granulites to constrain the ^{138}La β -decay half-life. *Nature* **325**, 337–338.
- Dickin A. P., Jones N. W., Thirlwall M. F. and Thompson R. N. (1987) A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Skye, Northwest Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **96**, 455–464.
- Doucelance R., Bellot N., Boyet M., Hammouda T. and Bosq C. (2014) What coupled cerium and neodymium isotopes tell us about the deep source of oceanic carbonatites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **407**, 175–186.
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. A* **325**, 105–126.
- Gale A., Dalton C. A., Langmuir C. H., Su Y. and Schilling J. G. (2013) The mean composition of ocean ridge basalts. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **14**, 489–518.
- Germa A., Quidelleur X., Labanieh S., Lahitte P. and Chauvel C. (2010) The eruptive history of Morne Jacob volcano (Martinique Island, French West Indies): geochronology, geomorphology and geochemistry of the earliest volcanism in the recent Lesser Antilles arc. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **198**(3–4), 297–310.
- Germa A., Quidelleur X., Labanieh S., Chauvel C. and Lahitte P. (2011a) The volcanic evolution of Martinique Island: insights from K–Ar dating into the Lesser Antilles arc migration since the Oligocene. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **208**(3–4), 122–135.
- Germa A., Quidelleur X., Lahitte P., Labanieh S. and Chauvel C. (2011b) The K–Ar Cassinot–Gillot technique applied to western Martinique lavas: a record of Lesser Antilles arc activity from 2 Ma to Mount Pelee volcanism. *Quat. Geochronol.* **6**(3–4), 341–355.
- Hayashi T., Tanimizu M. and Tanaka T. (2004) Origin of negative Ce anomalies in Barbenton sedimentary rocks, deduced from La–Ce and Sm–Nd isotope systematics. *Precambrian Res.* **135**, 345–357.
- Hole M. J., Saunders A. D., Marriner G. F. and Tarney J. (1984) Subduction of pelagic sediments: implications for the origin of Ce-anomalous basalts from the Marianna Islands. *J. Geol. Soc. London* **141**, 453–472.
- Johnson M. C. and Plank T. (1999) Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **1** (Art. no. 1999GC000014).
- Labanieh S., Chauvel C., Germa A., Quidelleur X. and Lewin E. (2010) Isotopic hyperbolas constrain sources and processes under the Lesser Antilles arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 35–46.
- Labanieh S., Chauvel C., Germa A. and Quidelleur X. (2012) Martinique: a clear case for sediment melting and slab dehydration as function of distance to the trench. *J. Petrol.* **53**, 2441–2464.
- Le Fèvre B. and Pin C. (2005) A straightforward separation scheme for concomitant Lu–Hf and Sm–Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Anal. Chim. Acta* **543**, 209–221.
- Lee S.-G., Masuda A., Shimizu H. and Song Y.-S. (2001) Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia: the significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian Gneisses. *Geochim. J.* **35**, 175–187.
- Lide David R. (1994) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed. CRC Press.
- Makishima A. and Masuda A. (1993) Primordial Ce isotopic composition of the solar system. *Chem. Geol.* **106**, 197–205.
- Makishima A. and Masuda A. (1994) Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chem. Geol.* **118**, 1–8.
- Makishima A. and Nakamura E. (1991) Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chem. Geol.* **94**, 1–11.
- Makishima A., Shimizu H. and Masuda A. (1987) Precise measurement of Cerium and Lanthanum isotope ratios. *Mass Spectrosc.* **35**, 64–72.
- Masuda A., Shimizu H., Nakai S., Makishima A. and Lahti S. (1988) ^{138}La β -decay constant estimated from geochronological studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 316–322.
- Moiroud M. (2014) Evolution de la circulation océanique profonde Durant le Crétacé – apport des isotopes du néodyme, Thèse Université de Bourgogne. 257 p.
- Patino L. C., Carr M. J. and Feigenson M. D. (2000) Local and regional variations in Central American arc lavas controlled by

- variations in subducted sediment input. *Contrib. Mineral. Petrol.* **138**, 265–283.
- Picard S., Lécuyer C., Barrat J. A., Garcia J. P., Dromart G. and Sheppard S. M. F. (2002) Rare earth contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chem. Geol.* **186**, 1–16.
- Pin C. and Santos Zalduegui J. F. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* **339**, 79–89.
- Plank T. (2014) The chemical composition of subducting sediments. In *Treatise on Geochemistry* (second edition), vol. 4, pp. 607–629.
- Plank T. and Langmuir C. H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* **145**, 325–394.
- Raczek I., Jochum P. and Hofmann A. W. (2003) Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-2, AVG-1, AVG-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses. *Geostand. Newsl.* **27**, 173–179.
- Rudnick R.L. and Gao S. (2014) Composition of the continental crust. In *Treatise on Geochemistry* (second edition), vol. 4, pp. 1–51.
- Salters V. J. M. and Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **5**(5).
- Sato J. and Hirose T. (1981) Half-life of lanthanum-138. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **46**, 145–152.
- Schiano P., Birk J. L. and Allègre C. J. (1997) Osmium–strontium–neodymium–lead isotopic covariations in mid-ocean ridge basalt glasses and the heterogeneity of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **150**, 363–379.
- Shimizu H., Tanaka T. and Masuda A. (1984) Meteoritic $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio and its evolution. *Nature* **307**, 251–252.
- Shimizu H., Nakai S., Tasaki S., Masuda A., Bridgwater D., Nutman A. P. and Baadsgaard H. (1988) Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amitsoq gneisses, West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **91**, 159–169.
- Shimizu H., Umemoto N., Masuda A. and Appel P. W. U. (1990) Sources of iron-formations in the Archean Isua and Malene supracrustals, West Greenland: evidence from La–Ce and Sm–Nd isotopic data and REE abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1147–1154.
- Shimizu H., Sawatari H., Kawata Y., Dunkley P. N. and Masuda A. (1992) Ce and Nd isotope geochemistry on island arc volcanic rocks with negative Ce anomaly: existence of sources with concave REE patterns in the mantle beneath the Solomon and Bonin island arcs. *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 242–252.
- Shimizu H., Tachikawa K., Masuda A. and Nozaki Y. (1994) Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 323–333.
- Shimizu H., Lee S. G., Masuda A. and Adachi M. (1996) Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE abundances in Precambrian orthogneiss clasts from the Kamiaso conglomerate, central Japan. *Geochem. J.* **30**, 57–69.
- Smith H. J., Leeman W. P., Davidson J. and Spivack A. J. (1997) The B isotopic composition of arc lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **146**, 303–314.
- Tanaka T. and Masuda A. (1982) The La–Ce geochronometer: a new dating method. *Nature* **300**, 515–518.
- Tanaka T., Shimizu H., Kawata Y. and Masuda A. (1987) Combined La–Ce and Sm–Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature* **327**, 113–117.
- Tang M., Rudnick R. L. and Chauvel C. (2014) Sedimentary input to the source of Lesser Antilles lavas: a Li perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta* (In press).
- Tanimizu M. (2000) Geophysical determination of the ^{138}La β -decay constant. *Phys. Rev. C* **62**(1), 017601-1–017601-4.
- Tanimizu M. and Tanaka T. (2002) Coupled Ce–Nd isotope systematics and rare earth elements differentiation of the moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 4007–4014.
- Tanimizu M., Hayashi T. and Tanaka T. (2004) Development of the Ce isotope analysis for cosmochemistry using the dynamic multicollector technique. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **52**, 177–181.
- Tazoe H., Obata H. and Gamo T. (2007) Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 616–622.
- Tazoe H., Obata H. and Gamo T. (2011) Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, 1–14.
- Thirlwall M. F., Graham A. M., Arculus R. J., Harmon R. S. and Macpherson C. G. (1996) Résolution of the effects of crustal assimilation, sediments subduction, and fluid transport in island arc magmas: Pb–Sr–Nd–O isotope geochemistry of Grenada, Lesser Antilles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4785–4810.
- White W. M. and Dupré B. (1986) Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: isotopic and trace element constraints. *J. Geophys. Res.* **91**, 5927–5941.
- Willbold M. (2007) Determination of Ce isotopes by TIMS and MC-ICPMS and initiation of a new, homogeneous Ce isotopic reference material. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**(22), 1364–1372.

Associate editor: Andreas Stracke

Supplementary material



REE concentrations in ppm. Martinique lava data are from Labanieh (2009); Sediments DSDP site 144 are from Carpentier (2007); MORB data are from Gale et al. (2013), Cottrell et al. (2013) and David et al. (2000).
 $Ce^* = (La)_N^{1/2} + (Pr)_N^{1/2}$

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Ce*/Ce*
Martinique lavas														
06MT53	6.57	16.3	2.39	11.4	3.11	1.01	3.58	0.598	3.98	0.884	2.78	2.79	0.441	0.99
06MT54	6.14	15.5	2.33	11.1	3.17	0.874	3.62	0.637	4.12	0.924	2.72	2.67	0.415	0.98
06MT68	2.90	7.54	1.15	5.77	1.74	0.625	1.97	0.349	2.2	0.481	1.44	1.34	0.203	0.99
06MT73	10.6	27.3	3.88	18.2	5.44	1.58	6.36	1.11	7.16	1.62	4.89	4.87	0.748	1.02
06MT71	15.7	37	5.14	23.9	6.79	1.59	7.66	1.3	8.25	1.84	5.32	5.02	0.733	0.98
06MT69	12.2	29.6	4.04	18.6	5.08	1.3	6.08	1.06	6.67	1.47	4.32	3.95	0.615	1.01
06MT72	58.4	139	15.4	55.7	10.3	2.4	6.72	0.927	4.34	0.719	1.77	1.41	0.195	1.09
06MT60	19.4	40.6	4.86	18.8	4.05	0.829	4.17	0.683	4.2	0.911	2.76	2.54	0.398	0.98
06MT14	10.2	21.3	2.75	11.4	2.72	0.756	2.8	0.46	2.96	0.635	1.93	1.83	0.285	0.95
06MT30	9.43	21.4	2.75	11.5	2.98	0.861	3.22	0.54	3.56	0.764	2.29	2.12	0.331	1.00
06MT04	11.8	26.1	3.46	14.4	3.61	0.929	3.91	0.654	4.19	0.897	2.6	2.53	0.387	0.97
06MT10	16.1	35	4.58	18.5	4.33	0.996	4.31	0.698	4.31	0.918	2.71	2.6	0.395	0.97
06MT13	9.60	22.1	2.80	11.9	3.03	0.898	3.32	0.56	3.62	0.795	2.28	2.34	0.362	1.01
06MT19	12.8	25.3	3.62	15.7	3.91	1.03	4.11	0.694	4.25	0.917	2.65	2.51	0.389	0.88
06MT32	4.24	10.6	1.65	8.39	2.75	0.992	3.48	0.62	4.1	0.933	2.82	2.53	0.407	0.96
06MT23	5.58	14.2	2.03	9.65	2.79	0.994	3.29	0.556	3.82	0.835	2.5	2.5	0.391	1.01
06MT34	9.44	15	2.99	13.5	3.69	1.2	4.49	0.764	4.88	1.08	3.05	2.85	0.458	0.67
06MT61	5.70	11.7	1.65	7.82	2.19	0.757	2.63	0.446	2.9	0.664	2	1.86	0.309	0.91
06MT55	8.72	19.7	2.76	12.3	3.35	1.02	3.91	0.67	4.28	0.975	2.9	2.94	0.466	0.96
IAR	2.45	5.85	1.04	5.50	1.90	0.695	2.66	0.470	3.05	0.692	2.03	1.82	0.287	0.88
06MT40	11.3	22	2.75	11.2	2.52	0.869	2.65	0.441	2.78	0.618	1.93	1.94	0.326	0.92
06MT18	9.56	20	2.77	11.8	2.7	0.922	2.86	0.453	2.96	0.651	1.96	2.02	0.337	0.92
06MT28	10.2	21.9	2.84	11.5	2.66	0.878	2.7	0.446	2.81	0.6	1.86	1.91	0.308	0.96
04MT07	14.6	27.5	3.39	13.2	2.74	0.824	2.65	0.407	2.38	0.508	1.47	1.4	0.223	0.91
06MT21	17.1	31	3.92	14.8	3.07	0.934	2.96	0.46	2.67	0.574	1.62	1.59	0.255	0.88
06MT36	21.2	38.1	4.75	18.6	3.75	1.03	3.4	0.507	2.76	0.524	1.37	1.23	0.178	0.88
06MT37	12.0	21.7	2.96	12.2	2.8	0.896	2.86	0.455	2.9	0.608	1.79	1.71	0.269	0.85
06MT06	12.5	24.4	2.94	11.6	2.47	0.811	2.33	0.376	2.27	0.486	1.41	1.42	0.245	0.94
06MT50	10.9	24.1	3.08	12.8	3.01	0.937	2.92	0.496	3.1	0.667	2.03	2.12	0.352	0.99
06MT51	11.0	24.2	3.07	12.9	2.92	0.91	2.92	0.493	3.07	0.659	1.98	2.06	0.337	0.99
Sediments DSDP site 144														
144-7-1W-125-130	25.4	56.3	6.43	25.2	5.06	1.07	4.28	0.680	3.94	0.810	2.29	2.23	0.350	1.03
144-A6-1W-125-130	12.4	14.7	2.37	9.34	1.80	0.391	1.77	0.277	1.60	0.351	1.05	0.946	0.151	0.61
144-A3-3W-125-126	10.5	17.9	2.19	8.24	1.54	0.317	1.46	0.218	1.31	0.285	0.860	0.806	0.131	0.86
144-A6-1W-125-130	16.7	33.7	3.91	15.4	3.02	0.765	2.83	0.460	2.63	0.538	1.58	1.62	0.246	0.97
144-3-1W-120-121	14.7	27.1	3.11	11.7	2.13	0.435	2.01	0.314	1.80	0.384	1.10	1.14	0.181	0.92
MORB														
Ridelente DR10	6.04	14.3	2.17	10.7	3.36	1.17	4.13	0.778	5.08	1.09	3.2	2.97	0.457	0.95
Mapco CH98 DR11	2.95	9.91	1.78	9.9	3.75	1.33	5.66	0.964	6.57	1.43	4.11	3.81	0.618	1.01
Searise 2 DR07	5	16.3			5.9	1.89		1.48						
Naudur DR21-4	2.63	9.23	1.60	9.18	3.35	1.21	4.3	0.835	5.53	1.22	3.6	3.42	0.508	1.05

III.5. Discussion complémentaire

Dans cette discussion complémentaire à celle de l'article, nous allons déterminer les proportions sédimentaires nécessaires à l'explication des compositions isotopiques des laves en $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$, afin de les comparer aux résultats d'autres études portant sur les laves des Petites Antilles. Les laves de la Martinique étudiées ici présentent des anomalies négatives en Ce. L'origine de ces anomalies reste encore mal comprise. Le but de cette partie est de discuter de ces anomalies, et de les confronter aux modèles de mélanges binaires entre un pôle appauvri correspondant au coin de manteau et des liquides supercritiques, issus de la fusion partielle/déshydratation des sédiments.

III.5.1. Les anomalies en Ce des laves de la Martinique

Certaines laves de la Martinique présentent des anomalies négatives en Ce. Elles montrent une gamme de variation étendue allant de 0.14 à 1.1 pour l'ensemble des échantillons étudiés par S. Labanieh au cours de sa thèse (Labanieh et al., 2010; Labanieh et al., 2012). Dans certaines des laves, il a été montré que l'anomalie en Ce était liée à la présence de rhabdophane. Ce phosphate, riche en REE et Y, précipite dans certains milieux supergènes et oxydants, lorsque le basalte est exposé à l'air libre (Cotten et al., 1995). Des enrichissements en REE-Y, excepté en Ce, sont rapportés pour 4 échantillons de la Martinique (06MT16, 06MT62, 06MT25 et 06MT34 ; Labanieh, 2009). Les Ce/Ce* de ces quatre échantillons sont de 0.14, 0.44, 0.57, et 0.68. Ce sont eux qui portent les anomalies en Ce les plus fortes. L'effet des processus non magmatiques affectant les basaltes (formation de rhabdophane) est reconnaissable par cet enrichissement en REE-Y, ainsi que par des rapports élevés de REE/éléments d'incompatibilités similaires, tels que La/Nb, Nd/Zr ou Sm/Hf (Cotten et al., 1995). Sur les quatre échantillons reportés comme étant affectés par ces processus d'altération, l'échantillon 06MT34 analysé dans notre étude a un Ce/Ce* de 0.68. Cependant, il ne présente pas d'enrichissement en REE par rapport aux autres échantillons de son édifice volcanique (Jacob sous-marin). Nous ne considérerons donc pas qu'il soit affecté par la précipitation de rhabdophane. De plus, les rapports La/Nb et Sm/Hf de 06MT34 (La/Nb = 4.3 et Sm/Hf = 1.7) sont similaires à ceux de toutes les autres laves de la Martinique, tandis que les échantillons 06MT16, 06MT62, 06MT25 montrent des rapports significativement plus élevés (La/Nb de 38, 7 et 12 et Sm/Hf de 14, 5 et 2, respectivement). Néanmoins, il est

possible que les teneurs en REE aient été contaminées par l'eau de mer, étant donné qu'il fait partie d'une phase sous-marine, bien qu'aucun signe d'altération n'ait été reporté pour cet échantillon (Labanieh, 2009).

Sans considérer ces quatre échantillons, les anomalies en Ce des laves de la Martinique sont comprises entre 0.75 et 1.10. Les échantillons que nous avons analysés ici ne représentent pas l'intégralité de la gamme de variation en Ce/Ce* des laves de la Martinique, les rapports Ce/Ce* de nos trente échantillons allant de 0.86 (06MT37) à 1.10 (06MT72). En revanche, la grande majorité des échantillons présentent des anomalies allant de 0.85 à 1.05, l'échantillon avec un Ce/Ce* de 0.75 représentant un cas unique (*figure III-11*).

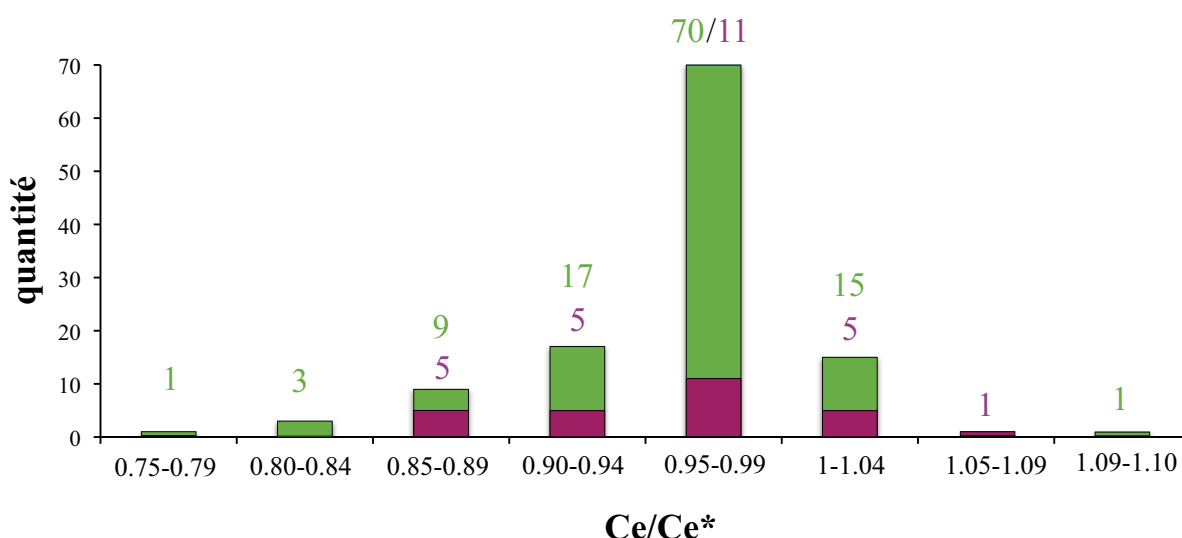


Figure III-11 : Valeurs des anomalies en Ce des laves de la Martinique. En vert est représenté l'ensemble des échantillons étudiés par Labanieh (2009), et en violet ceux étudiés au cours de la présente étude. Les chiffres indiquent les quantités d'échantillons ayant une anomalie en Ce comprise dans l'intervalle défini.

La gamme de variation des laves de la Martinique est grande ($\Delta\text{Ce/Ce}^* = 0.42$). Comme nous l'avons abordé dans l'introduction de ce manuscrit, les variations de l'anomalie en Ce causées par la fusion partielle et/ou la cristallisation fractionnée peuvent s'élever jusqu'à $0.32\Delta\text{Ce/Ce}^*$. Cependant, les études de Labanieh et al. (2012) et Bezard et al. (2015) montrent que l'effet de la cristallisation fractionnée n'est pas prédominant sous l'arc des Petites Antilles.

Dans certains arcs, comme les Mariannes, l'origine des anomalies en Ce dans les laves est expliquée par la participation de sédiment à la source des laves (Hole et al., 1984; Woodhead, 1989a; Elliott, 1997). En suivant cette piste, nous allons essayer de comprendre si

les anomalies en Ce des laves de la Martinique peuvent être reproduites par un mélange binaire entre les sédiments du site 144 et le coin de manteau.

III.5.2. Proportions sédimentaires déterminées par les mélanges binaires solides-fluides en ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} et modélisation des anomalies en Ce des laves

Bellot et al. (2015) suggèrent la possible participation de sédiment authigènes et/ou hydrothermaux à la source des laves, qu'il serait possible de tracer avec l'utilisation des isotopes du Ce. Or, la présence de ce type de matériel n'a pu être clairement mise en évidence ni totalement écartée, car les variations isotopiques observées dans les laves peuvent être expliquées par l'hétérogénéité isotopique des sédiments combinée aux variations du rapport Ce/Nd lors de la fusion partielle/déshydratation des sédiments. L'objectif ici est de déterminer les proportions sédimentaires qui expliquent les compositions isotopiques des laves et de définir si l'anomalie en Ce des laves peut être reproduite avec de telles proportions.

D'après l'étude de Syracuse et Abers (2006), la profondeur de la croûte océanique sous l'île de la Martinique est de 137 km, ce qui correspond à des pressions de 4 à 5 GPa. La température y est donc proche de 800°C (Syracuse et al., 2010). D'après Hermann et Spandler (2007), sous la Martinique, nous sommes dans une zone de transition entre la production de fluides aqueux provenant de la croûte océanique altérée, et la fusion partielle des sédiments qui génère un liquide hydraté. Ceci a été démontré par Labanieh et al. (2012), avec la cartographie des variations est-ouest des rapports La/Sm, Ba/Th et U/Th dans les laves de l'île de la Martinique.

Pour reproduire au mieux le comportement du Ce et du Nd lors de la fusion partielle/déshydratation des sédiments subduits, des coefficients de partage résultant d'études expérimentales réalisées sur des sédiments dans des conditions de pression et température de subduction, ont été utilisés. Ici, nous utiliserons les coefficients de partage déterminés dans Hermann et Rubatto (2009). Leur matériel de départ est similaire au GLOSS au niveau des compositions en éléments majeurs et les sédiments du site 144 montrent des spectres de REE similaires au GLOSS-II (*figure III-12*).

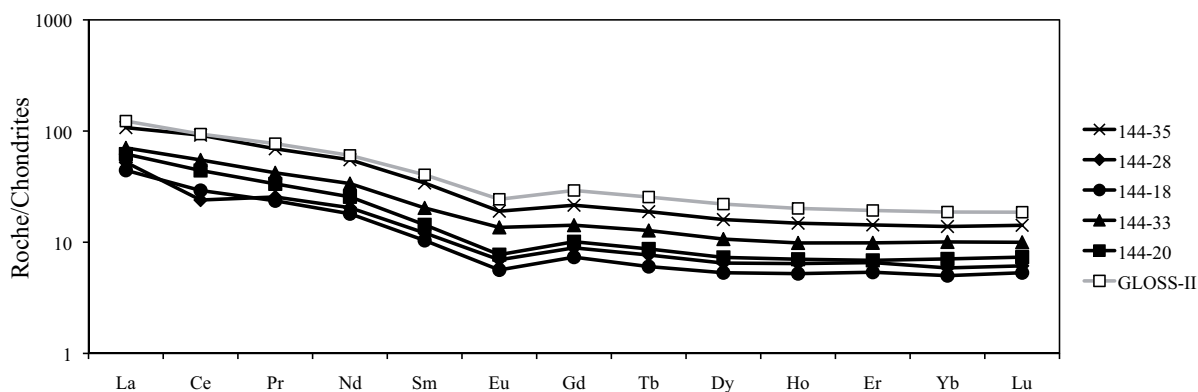


Figure III-12.: Spectres de REE des cinq sédiments provenant du site DSDP 144 étudiés ici, comparés au GLOSS-II (T. Plank, 2014). Normalisation aux chondrites (McDonough et Sun, 1995).

La figure III-13 présente les mélanges binaires entre le coin de manteau et les sédiments du site 144. A la suite de l'étude de Bellot et al. (2015), d'autres analyses de MORB ont été réalisées. Par conséquent, le pôle appauvri est déterminé ici avec une plus grande quantité de mesures (*cf.* Chapitre IV). Les deux courbes de mélange sont tracées en prenant les deux sédiments ayant les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ les plus extrêmes afin « d'encadrer » les données des laves (144-18 et 144-33). Les concentrations en Ce et Nd des pôles enrichis correspondent aux concentrations des « carbonates free site 144 » de Carpentier et al. (2009) multipliées par le facteur d'enrichissement déterminé pour chaque élément lors de l'expérience à 800°C et 4.5 Gpa de Hermann et Rubatto (2009). Les proportions de mélanges nécessaires pour expliquer les compositions isotopiques des laves sont comprises entre 0.7% et 8% avec le sédiment 144-33, et entre 1% et 25% avec le 144-18.

Le choix du pôle enrichi influence de manière significative les proportions, puisqu'avec l'échantillon 144-33 elles s'élèvent jusqu'à 25%. Il convient de noter que nous ne prenons pas en compte la dacite de gros îlet 06MT72, qui se place dans le champ des sédiments. Selon Labanieh et al. (2010), les mélanges binaires pour les isotopes du Pb, de l'Hf, et du Nd indiquent des proportions sédimentaires allant jusqu'à 5% pour l'arc récent. Dans un mélange La/Sm vs $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, les proportions sont déterminées aux alentours de 2%, pour expliquer l'augmentation d'un facteur 5 du rapport La/Sm observé dans les laves. La cristallisation fractionnée et la fusion partielle ne permettent pas d'augmenter autant ce rapport (figure 13 de Labanieh et al., 2012). Dans l'étude de White et Dupré (1986), l'ajout de 0.2% à 3% de sédiments (dans les cas extrêmes) permet d'expliquer les rapports isotopiques Nd et Pb des Petites Antilles. Il en est de même dans l'étude de DuFrane et al. (2009), où l'apport de fluides issus de la fusion partielle des sédiments pour l'arc des Petites Antilles est

de 2% maximum. Dans les études de Carpentier et al. (2008, 2009), les proportions proposées sont plus élevées et atteignent environ 10%, sachant que leurs mélanges ne tiennent pas compte du fractionnement des REE lors de la fusion partielle/déshydratation des sédiments, ce qui augmente les proportions sédimentaires.

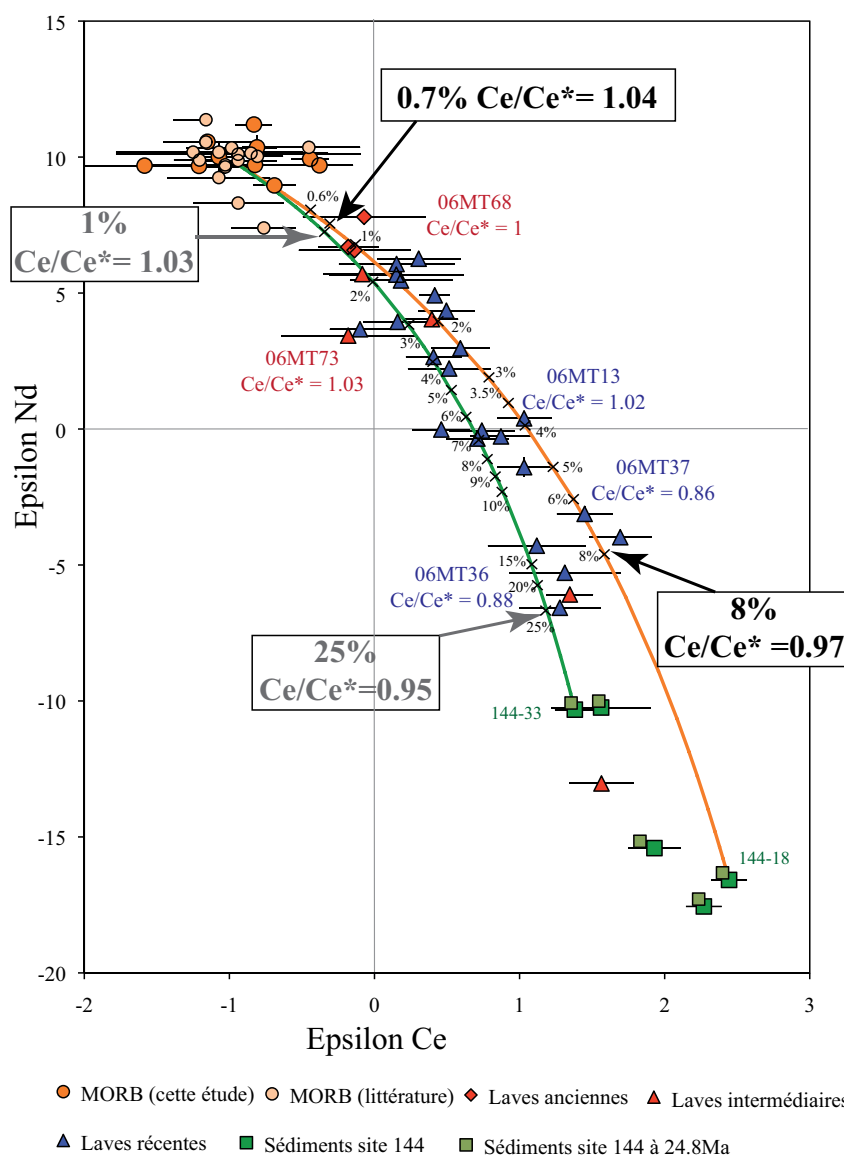


Figure III-13 : Mélanges binaires ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} solides-fluides à partir des sédiments 144-33 et 144-18 comme pôles enrichis. Les concentrations en Ce et Nd des pôles enrichis correspondent aux concentrations de « carbonate free site 144 » de Carpentier et al. (2009). Le pôle appauvri correspond à la moyenne de tous les MORB (Makishima et Masuda, 1994; cette étude) avec les concentrations en Ce et Nd du DMM proposées par (Salters et Stracke, 2004). Le rapport Ce/Nd des courbes de mélange tient compte de la fusion partielle des sédiments pour une température de 800°C et une pression de 4.5 GPa (Hermann et Rubatto, 2009).

D'après les proportions déterminées avec les mélanges binaires solides-fluides en ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} , les anomalies en Ce calculées varient entre 1.04 et 0.97 et entre 1.03 et 0.95 dans chaque cas (figure III-13). Pour augmenter l'anomalie en Ce de laves, un autre modèle de mélange a été réalisé en prenant le sédiment 144-28 de l'unité 3 qui est un « black shale » (figure III-14).

En effet, son anomalie en Ce est de 0.62, la plus petite des cinq sédiments. Or, pour que l'anomalie en Ce du sédiment puisse influencer sur celle des laves, il convient de garder les concentrations du sédiment, et non de prendre le « carbonate free site 144 » qui présente une anomalie en Ce de 0.95. Suite au mélange avec le sédiment 144-28, les proportions sédimentaires sont comprises entre 2% et 30%, et les anomalies en Ce modélisées sont comprises entre 0.94 et 0.63. Cependant, la courbe de mélange n'explique pas les compositions isotopiques des laves les plus radiogéniques en Ce (*figure III-14*).

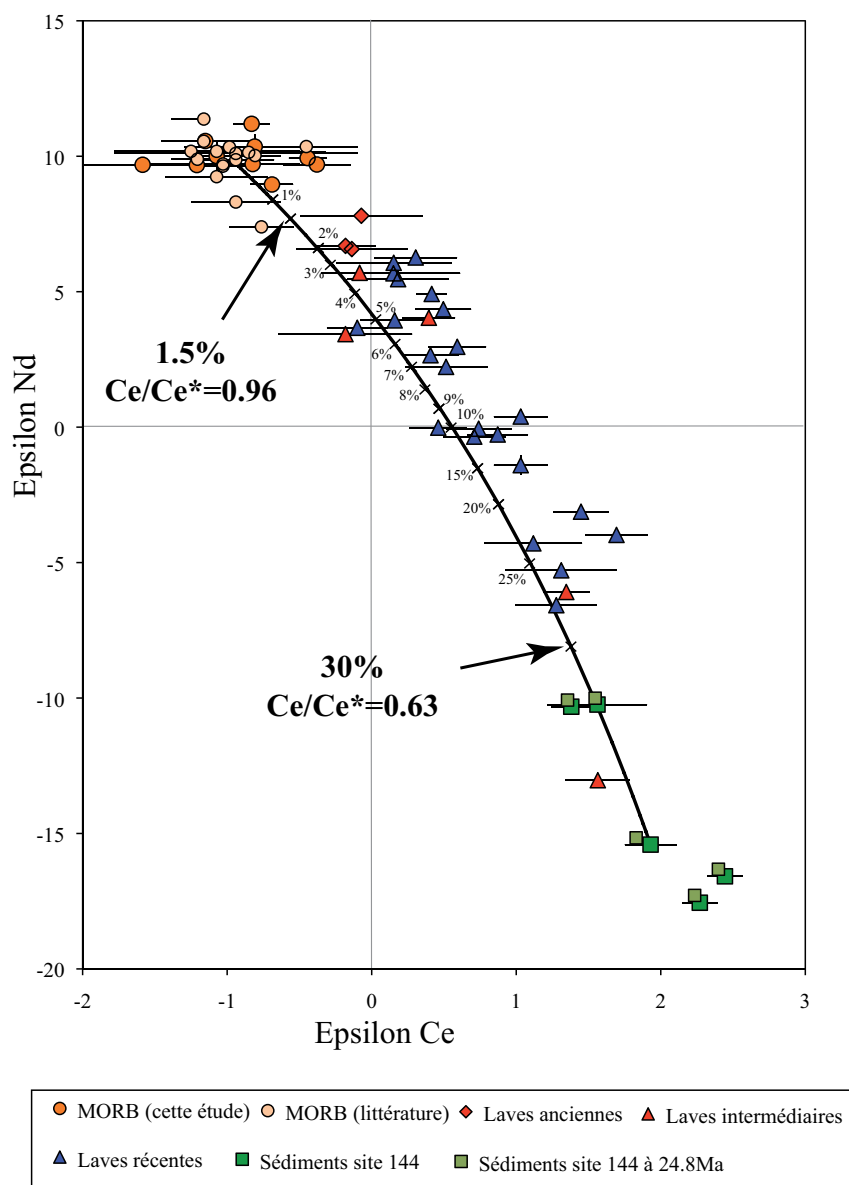


Figure III-14. : Mélange binaire ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} solides-fluides en utilisant le sédiment 144-28 (« black shale ») comme pôle enrichi. Les concentrations en Ce et Nd du pôle enrichi correspondent aux concentrations de 144-28 Carpentier et al. (2009). Le pôle appauvri correspond à la moyenne de tous les MORB (Makishima et Masuda, 1994; cette étude) avec les concentrations en Ce et Nd du DMM proposées par (Salters et Stracke, 2004). Le rapport Ce/Nd des courbes de mélange tient compte de la fusion partielle des sédiments pour une température de 800°C et une pression de 4.5GPa (Hermann et Rubatto, 2009)

L'utilisation du « carbonate free site 144 » dans les mélanges diminue les proportions sédimentaires. Les concentrations du « carbonate free site 144 » sont 1.6 fois plus grande que celles de la moyenne du DSDP site 144 (Carpentier et al., 2009). Les concentrations des éléments sont réduites à cause de la dissolution des carbonates. Ces sédiments ont été déposés au-dessus de la CCD (Carbonate Compensation Depth) d'où la présence de carbonates. Or, est il n'est pas certains que les carbonates contenus dans les sédiments se dissolvent, lorsque ces derniers sont déjà enfouis dans la pile sédimentaire. Il est possible que des carbonates enfouis soient préservés lors de la subduction des sédiments sur la plaque océanique car d'après Archer (1996) seul les carbonates des premiers centimètre de la pile sont dissous. Si nos mélanges binaires solides-fluides sont réalisés sans prendre le « carbonate free site 144 » mais en tenant compte des concentrations réelles en Ce et Nd de chaque sédiment, alors les proportions sédimentaires se trouvent augmentées jusqu'à 10% avec le 144-18 et jusqu'à 50% avec le 144-33. Dans ce cas-là, l'anomalie en Ce peut atteindre la valeur de 0.84 (mélange avec 50% de 144-33), se rapprochant ainsi de la valeur des anomalies en Ce les plus faibles observées dans les laves.

L'origine des anomalies en Ce des laves ne peut être uniquement expliquée par des mélanges binaires solides-fluides entre le coin de manteau et le produit de fusion partielle/déshydratation des sédiments du site 144 à la source des laves. L'addition de processus comme l'assimilation crustale et la cristallisation fractionnée dans la genèse des laves doivent avoir un impact non négligeable sur les anomalies en Ce des laves de la Martinique. Des modèles en deux étape, entre l'apport de fluides par déshydratation et/ou la fusion partielle des sédiments dans le coin mantellique, associé à une contamination crustale du magma lors de son ascension vers la surface, permettent d'expliquer une partie des compositions des laves de l'arc des Petites Antilles (Davidson et Harmon, 1989; DuFrane et al., 2009; Bezard et al., 2015a, 2015b). L'hétérogénéité des compositions chimiques et isotopiques des Petites Antilles reflètent l'hétérogénéité des matériels continentaux incorporés à la source des laves (soit par assimilation crustale soit par contamination dans le coin mantellique), mais aussi l'hétérogénéité des processus à la source des laves. Les anomalies en Ce des laves sont le résultat de ces hétérogénéités, et la participation de fluides provenant des sédiments n'est pas le seul processus responsable de ces anomalies.

III.6. Conclusion

Les rapports isotopiques en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sur 30 laves de la Martinique montrent une corrélation avec la grande variabilité isotopique en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. L'explication de ces compositions par des mélanges binaires solides-fluides entre le manteau appauvri et les sédiments du site DSDP 144 nécessite une contribution sédimentaire s'élevant jusqu'à 25%.

Cette étude permet de mettre en évidence la difficulté de reproduire les anomalies en Ce des laves uniquement par des mélanges binaires solides-fluides entre les sédiments du site 144 et un manteau appauvri. Les processus ayant lieu sous l'arc des Antilles, et qui sont à l'origine des laves, sont divers et n'ont pas pu être modélisés dans leur intégralité. Il est très probable qu'une part de la variation en éléments traces reflète des processus magmatiques (fusion partielle et/ou cristallisation fractionnée).

<p>CHAPITRE IV L'ARC DES MARIANNES</p>
--

Ce quatrième chapitre se focalise sur l'arc des Mariannes ; dans un premier temps, une présentation du contexte général de l'arc sera faite ainsi qu'une description détaillée de chaque type d'échantillons étudiés et leurs résultats. Puis une discussion basée sur les résultats isotopiques en Ce et Nd permettra d'alimenter les questions de recyclage sédimentaire et de processus à la source des laves dans cette zone et plus particulièrement l'origine de l'anomalie en Ce.

?

IV.1. Contexte Géologique

?

IV.1.1. Introduction

?

Le pourtour de l'océan Pacifique est le lieu où sont réparties les 4/5 des zones de subduction actuelles (Lallemand, 1999). Au niveau des limites de plaque, on remarque une forte concentration des séismes due à la convergence des plaques et au retour dans l'asthénosphère de la plaque océanique plongeante. Cette zone de forte activité sismique et volcanique est appelée la « ceinture de feu » du Pacifique (*Figure IV-1*). La longueur cumulée de frontière convergente dans la ceinture de feu représente 42500 km. Le reste des zones de subductions du globe représente 12500 km. Elles sont réparties entre la ride Méditerranéenne, la ride Caraïbe et la subduction de la plaque Indo-Australienne sous les îles de la Sonde (Lallemand, 1999).

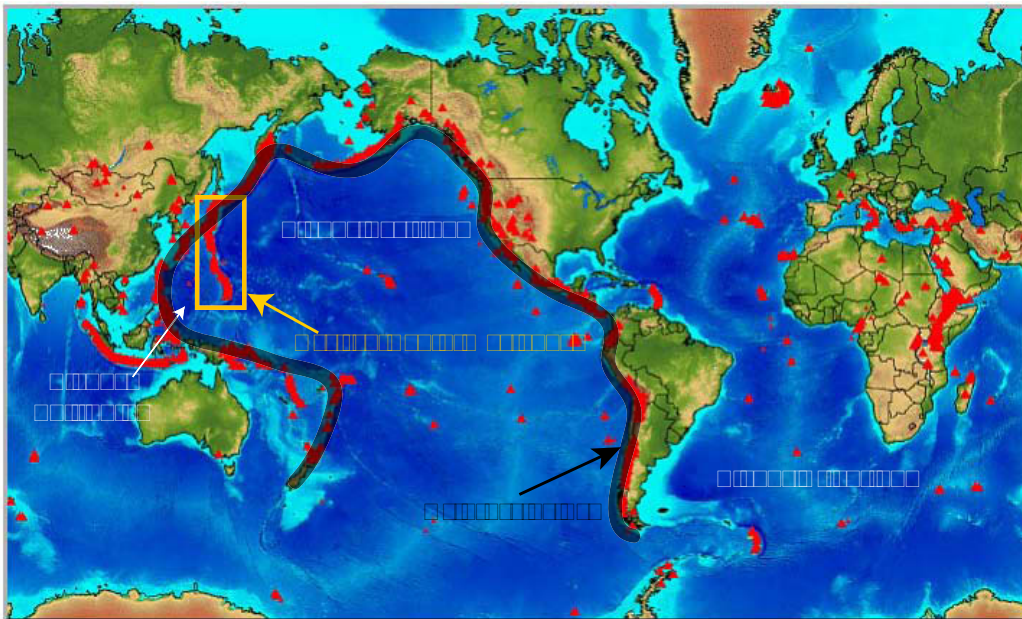


Figure IV-1 : Carte du monde avec la localisation des volcans, de la ceinture de feu et de l'arc IBM. Source du fond de carte : <http://www.brianmiller.co.nz/styled-5/>

?

???

Au nord-Est de l'Océan Pacifique a lieu la subduction de la plaque océanique Pacifique sous la plaque Philippine, ce qui a pour conséquence de créer une zone de subduction longue de 2800 km : l'arc Izu-Bonin-Mariannes (IBM dans la suite du manuscrit). L'arc s'étend depuis Tokyo (Japon) au nord jusqu'à l'île de Guam au sud (*Figure IV-2*). La croûte océanique subductée dans cette région est la plus vieille croûte océanique terrestre. Elle est datée du Jurassique (~170 Ma).

L'arc IBM actuel est divisé en trois segments : l'arc Izu au nord qui est délimité par la ligne tectonique Sofugan au sud (*Figure IV-2*), puis le segment Bonin au centre et le segment Mariannes au sud. L'arc des Mariannes est délimité au nord par le nord du bassin d'arrière arc des Mariannes (Mariana Trough), et par l'île de Guam au sud, qui annonce aussi la fin de l'arc IBM.

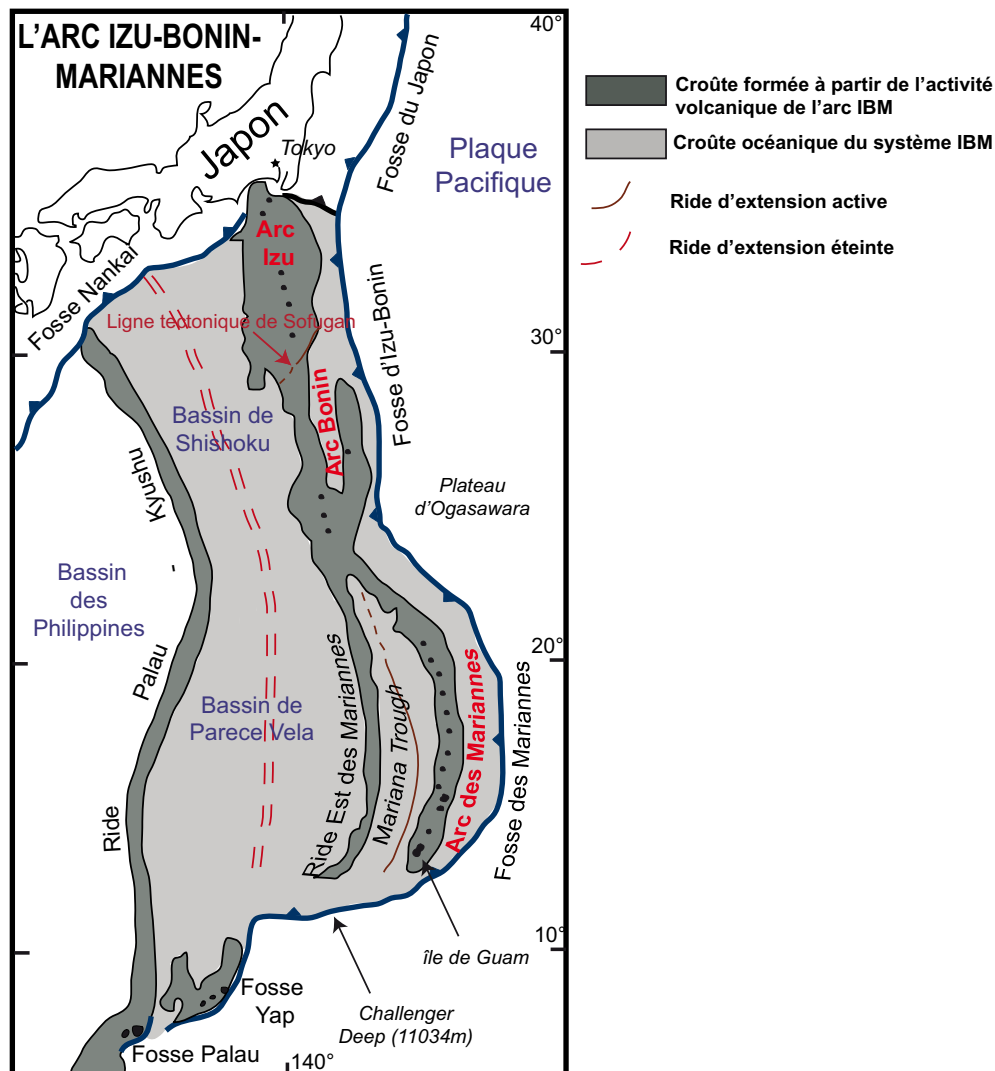


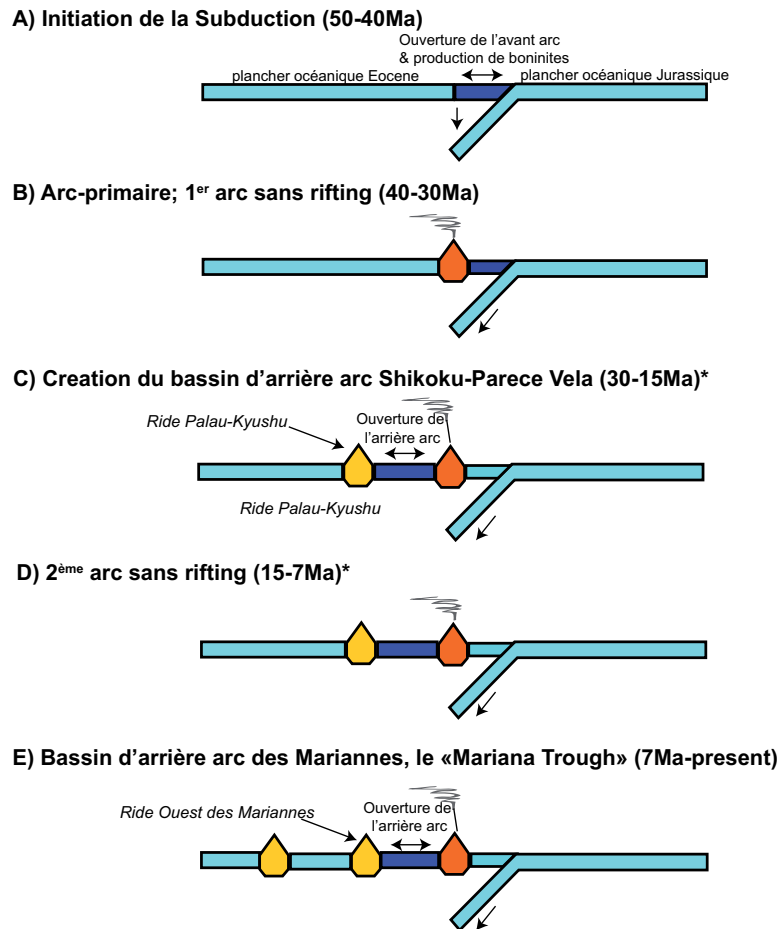
Figure IV.2. : Carte schématique de l'arc Izu-Bonin-Marianne modifiée d'après Stern et al. (2003).

IV.1.2. Chronologie du système IBM

L'arc IBM s'étend depuis la ride Palau-Kyushu jusqu'à la fosse IBM (*Figure IV-2*). Les composants les plus anciens de l'arc sont préservés à l'ouest (Stern et al., 2003). Aux alentours de 52 Ma (début de l'Eocène), la subduction spontanée de la plaque océanique Pacifique commence, associée à une extension du plancher océanique formant la croûte basaltique de l'arc (Arculus et al., 2015). L'activité éruptive dans ce contexte forme des boninites, des tholéiites et des rhyodacites (à faible taux de K) au niveau de l'avant arc (Hickey et Frey, 1982; Stern et al., 1991). Un premier arc volcanique se forme sur ce plancher basaltique à 200 km de la fosse, ce qui permet à l'avant arc de ne plus être le lieu de la principale production magmatique (*Figure IV-3.B*). Puis à partir de 30 Ma, la croûte commence à s'étirer et créer un rift formant par la suite le bassin de Parece-Vela. L'extension continue en se propageant vers le nord formant ainsi le bassin de Shishoku (*Figure IV-2*). Les mouvements d'extension continuent jusqu'il y a 15 Ma environ, où les deux bassins d'arrière arc se rejoignent (*Figure IV-2 et Figure IV-3.C*). L'activité volcanique de l'arc reprend après l'épisode de rift de la croûte océanique formant ainsi un nouveau front volcanique. L'ancien front volcanique correspond aujourd'hui à la ride Palau Kyushu (*Figure IV-2*). Vers 15 Ma, le nord de l'arc IBM entre en collision avec Honshu (Japon) ce qui a pour conséquence de créer la zone de subduction actuelle Nankai. Peu après 10 Ma, c'est le début de la formation d'un rift au niveau de l'arrière arc des Mariannes qui se poursuit par une extension du plancher océanique dont le début est datée aux alentours de 5 Ma (Yamazaki et al., 2003). Il forme le « Mariana Trough » actuel (*Figure IV-3-E*). Par conséquent, le début de l'activité volcanique de l'arc des Mariannes actuel date d'il y a moins de 3-4 Ma.

Du fait des différents épisodes d'extension, les fronts volcaniques qui prennent place au dessus de la zone de fusion partielle du manteau, sont retirés au fur et à mesure de cette zone, et forment les rides, témoins des arcs volcaniques passés.

L'arc IBM est soumis à de fortes contraintes d'extension étant donné les directions de déplacement des plaques Philippine et Pacifique. En effet la plaque Philippine se déplace en direction nord-ouest à une vitesse de 40 mm/an par rapport à Hokkaido (Japon) et la vitesse augmente en allant vers le sud (Seno et al., 1993). La plaque Philippine converge vers la plaque Eurasie à une vitesse plus rapide que le déplacement de la plaque Pacifique en direction nord-ouest (par rapport au sud IBM). La *figure IV-4* résume les directions et les vitesses de déplacement de ces plaques.



* La collision de l'arc IBM Nord avec Honshu (plus grande île du Japon) commence vers 15Ma

Figure IV.3 : Carte simplifiée de l'histoire de l'arc Izu-Bonin-Marianne modifiée d'après Stern et al. (2003)

L'arc IBM est donc soumis à une forte extension compte tenu de la convergence de la plaque Philippine vers la plaque Eurasienne. De plus la plaque plongeante n'effectue pas de retour (« *roll-back* ») vers l'Océan Pacifique, elle plonge verticalement ce qui diminue les effets de mouvements latéraux. Tout ceci explique l'ouverture des différents bassins d'arrière arc dans ce système ainsi que la forme courbée actuelle des Mariannes (Stern et al., 2003).

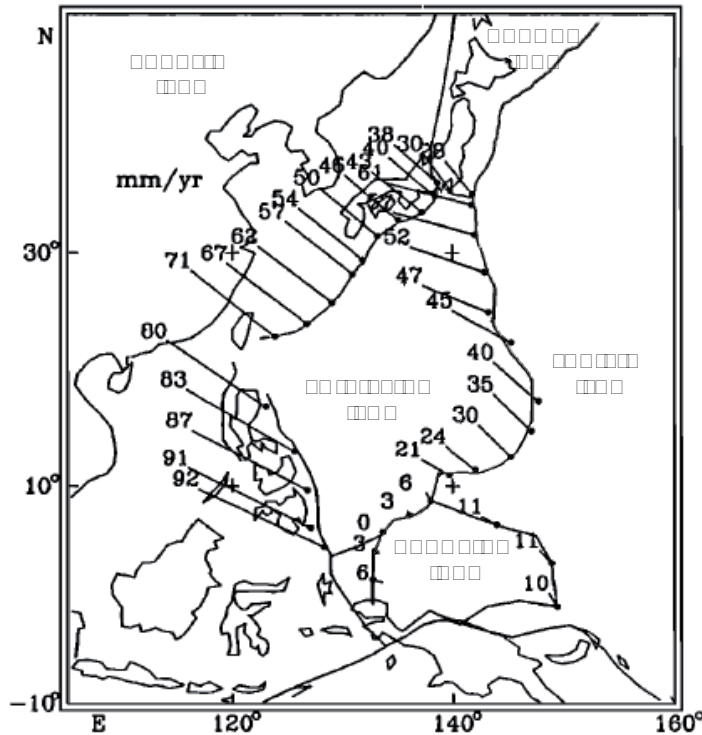


Figure IV-4 : Carte illustrant les vitesses relatives de déplacement aux contours des plaques Philippine (PH) et Caroline (CR). Les barres indiquent les azimuts des déplacements des plaques et les nombres la vitesse en mm/an. Le long de la frontière entre EU-PH et NA-PH, c'est le mouvement de PH par rapport à EU ou NA. A la frontière PA-PH ou PA-CR c'est le mouvement de PA par rapport à PH et CR respectivement. Carte extraite de (Seno et al., 1993).

IV.1.3. L'arc des Mariannes

2

L'arc des Mariannes, qui représente donc le segment sud de l'arc IBM, est compris entre 24°N et 12.3°N (Martinez et al., 2000). L'arc est composé de différentes zones bien définies :

- L'avant arc : c'est la partie du système qui se trouve entre la fosse et le front de l'arc. Cette zone est large d'environ 200 km (Stern et al., 2003). Aux Mariannes, aucun prisme d'accrétion n'est présent dans l'avant arc, ce qui signifie que la totalité des sédiments déposés sur la plaque Pacifique sont subduits. L'absence de sédiments accrétés dans l'avant arc permet d'étudier l'initiation de la subduction et de comprendre les phénomènes associés. La présence de volcans de boues de serpentinite et d'affleurements de serpentinite au niveau de la fosse, permet d'étudier la modification du manteau sous l'avant arc par la déshydratation de la croûte dès son entrée en subduction (Mottl et al., 2003; Savov et al., 2003; Savov et al., 2005; Fryer et al., 2006; Savov et al., 2006; Savov et al., 2007).
- Le front magmatique : il représente la zone surélevée après l'avant arc et concentre la majorité de l'activité magmatique de l'arc. On y trouve une activité volcanique sous-marine et aérienne (Baker et al., 2008). Il est composé d'îles dans la partie centrale de l'arc, allant d'Anatahan au sud à Uracas au nord (Figure-IV-5). L'activité volcanique sous-marine continue dans la partie nord et sud de l'arc (Bloomer et al., 1989). On dénombre une

quarantaine de volcans actifs au total (Pearce et al., 2005). Les laves sont majoritairement de nature basaltique à andésite-basaltique. Les proportions de minéraux dans les laves sont assez homogènes (30-50%) avec des phénocristaux de plagioclase et de clinopyroxène principalement ainsi que des olivines et des minéraux secondaires comme la titanomagnétite, l'hématites, l'hornblende, l'apatite et quelques biotites (Meijer et Reagan, 1981; Woodhead, 1989b; Elliott et al., 1997).

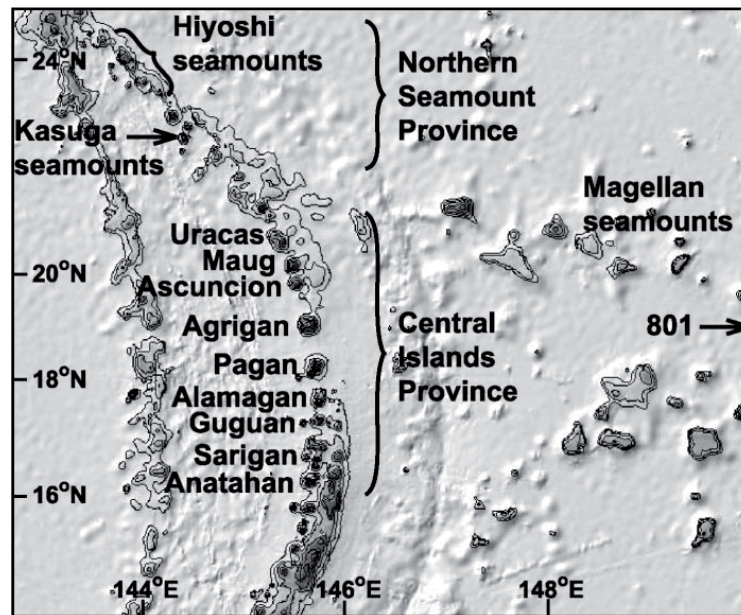


Figure IV-5 : Carte de l'arc des Mariannes montrant les différentes îles aériennes de la partie centrale de l'arc ainsi que les monts sous-marins (Hiyoshi et Kasuga seamounts) du nord de l'arc et de la plaque Pacifique (Magellan seamount). Carte extraite de (Tollstrup et Gill, 2005).

– Le Mariana Trough: le segment à l'est de l'arc volcanique des Mariannes est caractérisé par un bassin d'arrière arc actif qui est appelé le Mariana Trough. Il est subdivisé en 3 parties : le SMT (pour Southern Mariana Trough) délimité entre 12.5°N et 17.5°N, où l'extrémité sud du SMT rejoint et croise le sud de l'arc volcanique ; la partie centrale du bassin (CMT : Central Mariana Trough), qui commence à 17.6°N et dont la fin est fixée à 21°N par Pearce et al. (2005), bien que la limite de cette frontière nord reste débattue (Martinez et al., 2000; Yamazaki et al., 2003) ; la partie nord (NMT pour Northern Mariana Trough) délimitée entre 21°N et 24°N (Pearce et al., 2005). Le bassin d'arrière arc converge vers l'arc volcanique au nord et au sud avec une largeur maximum d'environ 100 km au centre (Pearce et al., 2005). La zone centrale du Mariana Trough est en extension d'environ 1.5 cm/an alors que la partie nord en est encore au stade de rift. L'extension du plancher océanique a commencé un peu avant 5 Ma (Yamazaki et al., 2003). L'activité magmatique dans le bassin d'arrière arc est causée par la décompression adiabatique du manteau supérieur due à l'ouverture du plancher

océanique. Les basaltes sont produits de façon similaire aux MORB dans les dorsales océaniques. Les compositions de ces basaltes d'arrière arc sont comprises entre des compositions type-MORB et des compositions type-arc, en fonction de la proportion de matériel provenant de la croûte subductée introduite dans le manteau appauvri de l'arrière arc (Taylor et Martinez, 2003).

IV.2. Présentation et caractérisation des échantillons

Dans cette partie, les échantillons analysés lors de cette étude seront présentés et décrits en fonction de leurs provenances. La carte suivante (*Figure IV-6*) localise les différents échantillons analysés provenant du bassin des Mariannes. Les données obtenues pour les échantillons des sites 1201D, U1438, ODP 195 ainsi que des boninites provenant de Guam et de la ride Bonin sont en annexe de ce chapitre (annexe B) car ils ne seront pas discutés ici. Les analyses en majeurs et/ou en terres rares des laves, des basaltes d'arrière arc ainsi que des sédiments sont présentées dans cette partie descriptive. Les résultats isotopiques en Ce et Nd, qui sont le sujet principal de cette étude, sont abordés dans la section suivante.

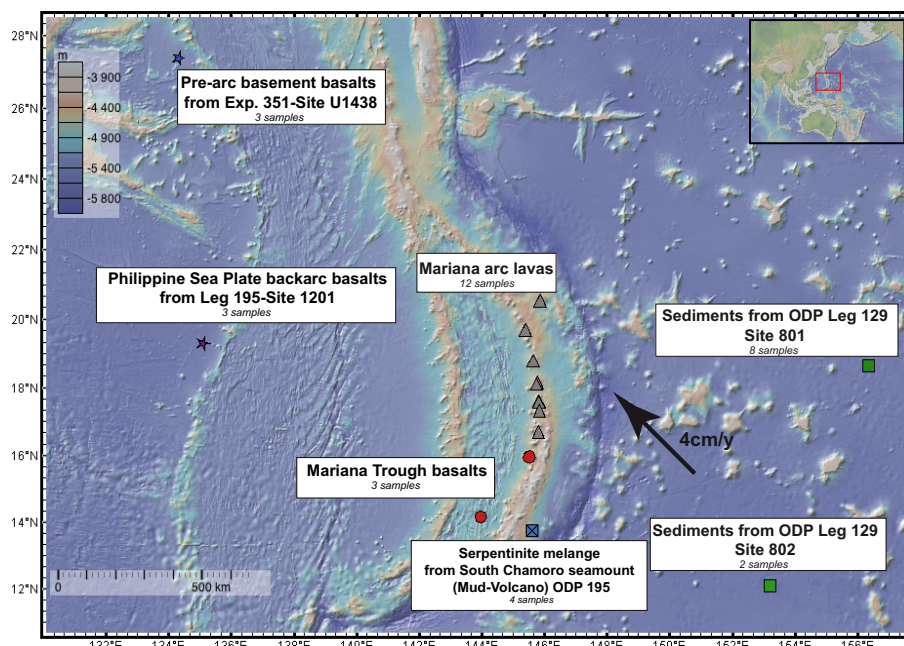


Figure IV-6 : Carte du bassin des Mariannes montrant la localisation des différentes roches étudiées ainsi que les expéditions à l'origine de ces échantillonnages. Fond de carte (bathymétrie) provenant de l'application GeoMapApp.

IV.2.1. Les laves

Les compositions chimiques et isotopiques des laves des Mariannes ont largement été étudiées au cours d'études précédentes (Dixon et Batiza, 1979; Stern, 1979; Stern et Ito, 1983; White et Patchett, 1984; Woodhead et Fraser, 1985; Woodhead et al., 1987; Woodhead, 1988; Bloomer et al., 1989; Woodhead, 1989; Lin et al., 1990; Elliott et al., 1997; Ishikawa et Tera, 1999; Pearce et al., 1999; Eiler et al., 2000; Stern et al., 2003; Wade et al., 2005; Avanzinelli et al., 2012). Les laves des Mariannes de la province centrale présentent des compositions principalement basaltiques à andésites basaltiques. Certains échantillons sont plus différenciés et présentent des teneurs en SiO_2 de l'ordre de 60% et sont de nature andésitique (laves récentes de l'île de Sarigan; (Meijer et Reagan, 1983). Dans la *figure IV-7*, la teneur en potassium (K_2O wt%) est représentée en fonction de la teneur en silice (SiO_2 wt%). Les laves sont principalement dans les champs des basaltes et des andésites basaltiques bien que l'on trouve certains échantillons ayant des compositions andésitiques voir dacitique. Elles ne s'alignent pas sur une ligne de différenciation mais forment plutôt un groupe. Cette variabilité s'explique par différents degrés de fusion partielle potentiellement liés à des variations de teneur en H_2O (Meijer et Reagan, 1983).

L'étude des éléments très incompatibles (Rb-Ba-Th-U-Nb-K et La) ainsi que des isotopes du Pb, du Th et du Nd ont permis de déterminer deux des composants à l'origine de la source des laves : des fluides aqueux provenant de la déshydratation de la croûte océanique ainsi qu'un fluide silicaté provenant de la fusion partielle des sédiments subduits. Les laves ont des rapports Ba/La et Ba/Nb élevés, ainsi qu'un excès de ^{238}U , qui s'expliquent par la participation d'un fluide aqueux provenant de la plaque subductée. Les rapports isotopiques du Pb ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) sont plus radiogéniques que ceux du manteau et montrent un mélange binaire entre des MORB et les sédiments de la croûte océanique Pacifique (Elliott et al., 1997). Au niveau des compositions isotopiques en Sr et Nd, les laves des Mariannes sont assez homogènes et ont des valeurs proches de celles des MORB.

Dans le cadre de l'application du développement des mesures isotopiques du Ce en contexte d'arc intra-océanique, une collaboration a été mise en place avec Tim Elliott de l'Université de Bristol, afin d'avoir des échantillons de lave des Mariannes. Tim Elliott a étudié et publié des données chimiques (majeurs et traces) et isotopiques (U-Th-Pb-Sr-Nd) sur 25 laves de la province centrale des Mariannes (Elliott et al., 1997). Pour cette étude, 12 laves provenant des différentes îles de la zone centrale ont été étudiés : 1 échantillon de Sarigan, 3 de Guguan, 2 d'Alamagan, 2 de Pagan, 1 d'Agrigan, 1 d'Asuncion et 2 d'Uracas.

Les 12 échantillons utilisés pour la présente étude sont représentatifs des compositions dominantes basaltiques et basaltes andésitiques (croix dans la *figure IV-7*). Aucune andésite ou dacite n'a été étudiée ici.

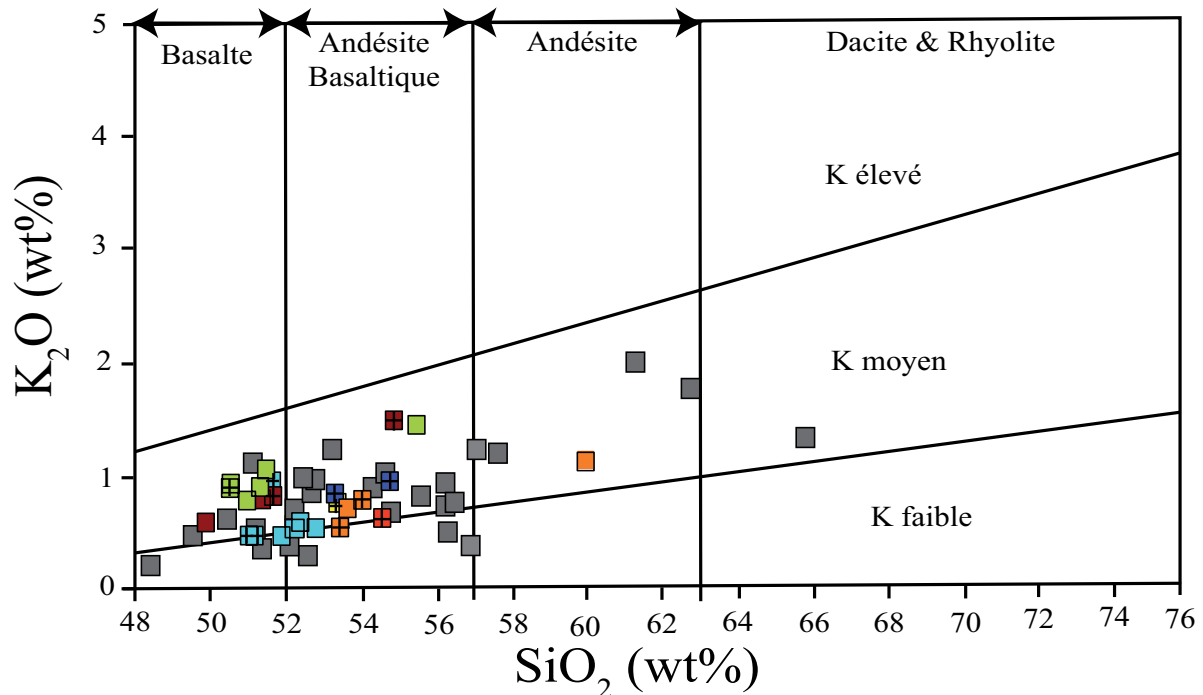


Figure IV-7 : Diagramme Potassium-Silice modifié d'après Stern et al. (2003). Les carrés colorés représentent les laves de la province centrale des Mariannes (Elliott et al., 1997). Les carrés gris sont les autres laves des Mariannes reportées dans Stern et al. (2003). Les croix indiquent les 12 échantillons sélectionnés pour cette étude.

Les spectres de terres rares des laves des Mariannes présentent des anomalies négatives en Ce (Hole et al., 1984; Woodhead, 1989b; Elliott et al., 1997). Dans la *figure IV-8* sont représentés les spectres des 12 échantillons étudiés ici. Ils ont des anomalies en Ce comprises entre 0.90 et 0.96 (*Figure IV-9*). L'étude de Hole et al. (1984) reporte des anomalies en Ce comprises entre 0.79 et 0.89. Comme expliqué dans l'introduction du manuscrit, si nous calculons l'anomalie en Ce des échantillons de Hole et al. (1984) avec la formule classiquement utilisée ($Ce/Ce^* = Ce_N / ((2/3 \times La_N) + (1/3 \times Nd_N))$); Le Pr n'est pas disponible) les anomalies sont comprises entre 0.80 et 0.91. Dans l'étude de Woodhead (1989), les anomalies en Ce sur les laves des Mariannes sont comprises entre 0.87 et 0.96 (même calcul). Les laves de Elliott (1997) ont des anomalies négatives en Ce comprises entre 0.90 et 0.97. Les échantillons sélectionnés ici représentent quasiment la totalité de la gamme observée pour ces laves de la zone centrale.

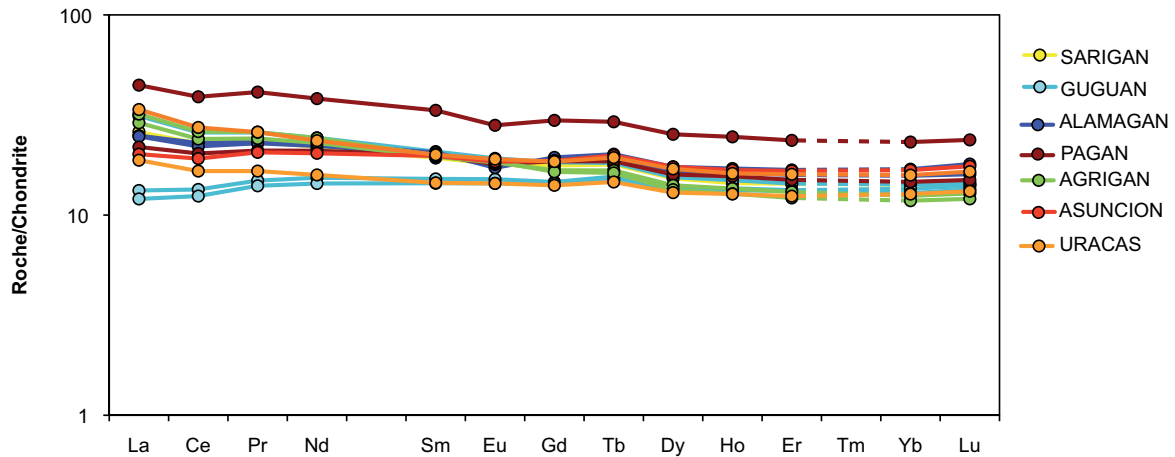


Figure IV-8: Spectres des terres rares des laves des Mariannes normalisés aux valeurs chondritiques de McDonough et Sun (1995).

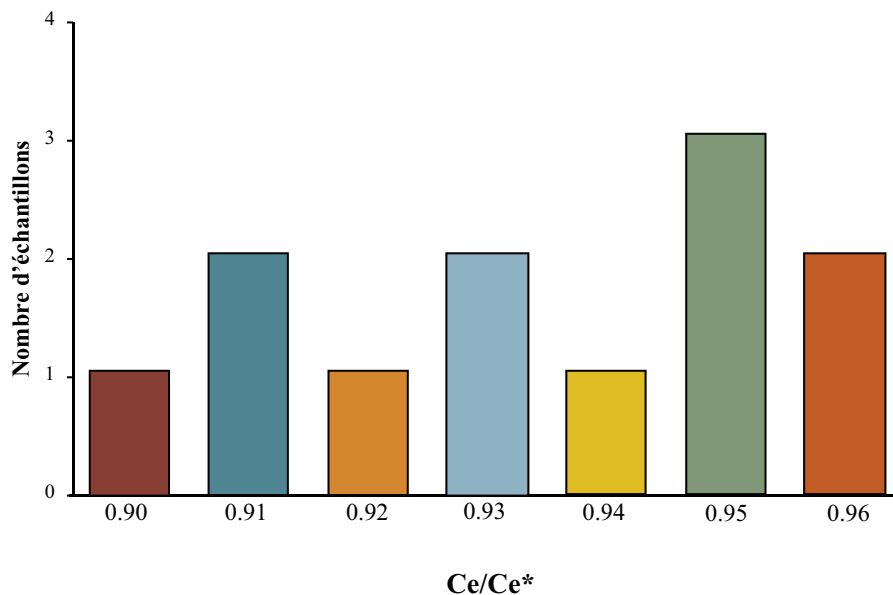


Figure IV-9: Distribution des anomalies en Ce pour les 12 échantillons étudiés.

IV.2.2. Le bassin d'arrière arc

Le Mariana Trough se trouve à l'ouest de l'arc des Mariannes. C'est le bassin actuellement en extension qui converge au nord et au sud vers l'arc des Mariannes. Son centre est la partie la plus éloignée de l'arc d'une distance atteignant les 100 km. Il est subdivisé en 3 parties (NMT, CMT et SMT) comme cela a été décrit dans la *section IV.1.3*.

Certains basaltes du Mariana Trough ont des signatures en éléments traces et en concentration d'eau équivalentes à celle des MORB. Mais la majeure partie des basaltes d'arrière arc sont enrichis en éléments mobiles (Rb, Ba, K et Pb) et riches en eau (Stern et al., 2003). Au niveau

des isotopes, les signatures des basaltes du Mariana Trough sont identiques à celles des MORB pour les isotopes de l'Hélium, du Bore (2 données), de l'Oxygène, ainsi que ceux du soufre (Eiler et al., 2000; Stern et al., 2003). Pour les isotopes du Nd, Sr et Pb, on retrouve des signatures similaires à celles des laves de l'arc magmatique.

Les basaltes du Mariana Trough ont donc des compositions chimiques et isotopiques intermédiaires entre celle des MORB et celle des laves d'arc. Une part des fluides provenant de la croûte subductée doit contaminer en partie le manteau de l'arrière arc. D'après l'étude de Pearce et al. (2005), qui cartographie l'enrichissement en éléments incompatibles du Mariana Trough, seulement 3 zones sur 21 présentent des basaltes ayant une signature typiquement MORB, sans composant provenant du slab. Ces trois zones du MTB sont les suivantes : le segment 3 (nord CMT ; de 19.9N à 19.4N), le segment 9 (Sud CMT ; de 16.9N à 16.7N), et la partie entre le segment 13 et 16 (nord SMT ; de 15.5N à 14.2 N). Tout le reste du bassin présente des enrichissements plus ou moins importants en éléments incompatibles associés à une contamination résultant du processus de subduction.

Grâce à la collaboration avec Ivan Savov (de l'Université de Leeds) nous avons étudié trois échantillons provenant de ce bassin d'arrière arc pour les isotopes du Ce et du Nd. Sur ces trois échantillons, nous en avons un provenant du nord du SMT (D68-2-1), un autre provenant du SSP (D3-2-1) et un troisième (C7-Dredge-3) dont la localisation reste inconnue car aucun équivalent à son nom n'a été trouvé dans la littérature malgré les demandes envoyées aux différents chercheurs ayant publiés sur la zone. Les concentrations en REE ont été mesurées pour les trois échantillons (*Tableau IV-1*). Les spectres REE de ces trois échantillons sont montrés dans la *figure IV-10*. Le D68-2-1 et le D3-2-1 ont des concentrations similaires à celles reportées dans le « supplementary file » de Pearce et al. (2005).

Basaltes du "Mariana Trough"	C7-DREDGE-3	D3-2-1	D68-2-1
Segment	SSP	SSP	16
Profondeur (m)	indeterminée	indeterminée	3831
Latitude	-	15.95	14.17
Longitude	-	145.52	143.97
Terres rares (ppm)			
La	9.98	9.11	3.28
Ce	18.7	17.5	9.91
Pr	2.58	2.60	1.74
Nd	11.7	11.8	9.30
Sm	3.13	3.12	3.14
Eu	1.06	1.07	1.18
Gd	3.54	3.49	4.24
Tb	0.55	0.54	0.71
Dy	3.48	3.50	4.77
Ho	0.73	0.73	1.01
Er	2.12	2.11	2.94
Tm	0.31	0.31	0.42
Yb	2.08	2.08	2.74
Lu	0.31	0.31	0.40

Tableau IV-1 : Concentrations en terres rares des échantillons du Mariana Trough obtenues à l'ICP-MS.

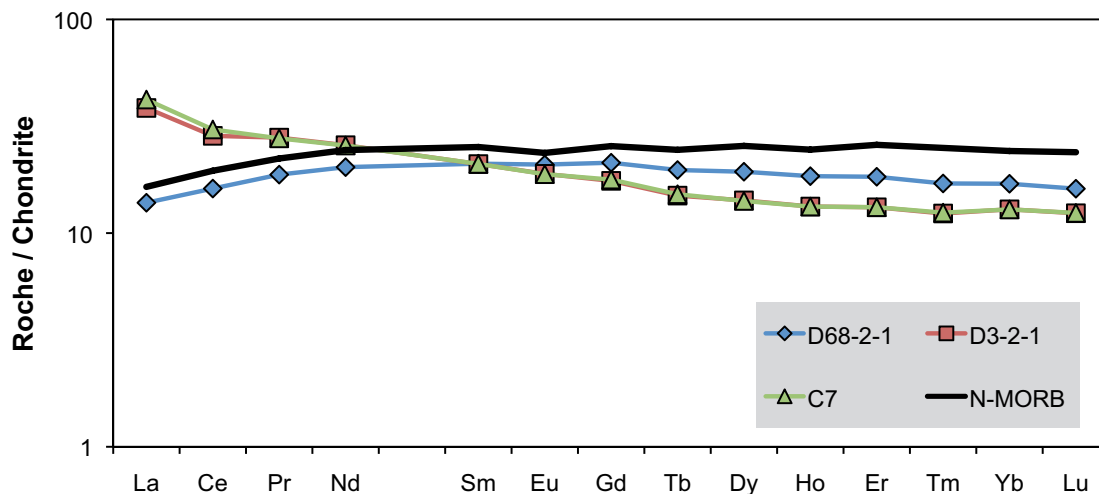


Figure IV-10 : Spectres de terres rares pour les échantillons du Mariana Trough normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995). Pour comparaison, le spectre du N-MORB de Hofmann (1988) est indiqué.

Nous remarquons que le D68-2-1 présente un spectre différent des deux autres échantillons qui eux ont des spectres identiques enrichis en LREE par rapport aux HREE. Le D68-2-1, qui provient du segment 16 du sud du Mariana Trough, est identifié comme un basalte type N-MORB sans contamination provenant du slab. Son spectre est comparable au N-MORB déterminé par Hofmann (1988) (Figure IV-10). De plus, ses rapports d'éléments traces (Nb/Yb, Ba/Nb, Th/Nb et Ba/Th) le placent dans le domaine des MORB contrairement aux deux autres échantillons (Pearce et al., 2005). Comme nous le verrons plus bas, cet

échantillon sera utilisé comme étant représentatif du manteau appauvri sous l'arc des Mariannes pour les modèles isotopiques.

IV.2.3. Les sédiments

La mission ODP Leg 129 avait pour but de prélever la couverture sédimentaire datée du Jurassique ainsi que la croûte océanique la plus ancienne du Pacifique. Des forages ont été réalisés au niveau de trois sites. Ceux-ci, numérotés 800, 801 et 802, sont localisés dans les bassins Pigafetta et Est des Mariannes (*Figure IV-6*). Ici, des échantillons provenant de deux des trois sites (801 et 802) sont étudiés. Les logs des deux sites sont représentés dans la *figure IV-11*. Les échantillons prélevés sont composés de boues siliceuses associées à des argiles authigènes présentant différents degrés de diagénèse ainsi que des volcanoclastiques reliées à l'activité tectonique du Crétacé moyen lors de laquelle se sont construits plusieurs édifices volcaniques (Karpoff, 1992). On compte cinq étapes de sédimentation au dessus du plancher basaltique, toutes échantillonnées au site 801. Pour cette étude nous avons sélectionné 8 échantillons de la pile 801 provenant des unités II à IV. Les 5 sédiments siliceux nous ont été fournis par Terry Plank du Lamont-Doherty Earth observatory (New York), tandis que 3 échantillons volcanoclastiques de l'unité III du site 801, ainsi que 2 échantillons provenant des unités II et V du site 802 nous ont été fournis par Tim Elliott de l'Université de Bristol (Department of Earth Sciences). L'échantillon de l'unité V du site 802 est aussi une turbidite volcanoclastique. Les concentrations en terres rares de tous les sédiments sont données dans le *tableau IV-2*.

Quatre échantillons volcanoclastiques ont été étudiés (801B-5R ; 801B-7R ; 801B-8R3 et 802A-43R). Trois d'entre eux proviennent de l'unité III du site 801 et un autre provient de l'unité V du site 802 (802A-43R ; *Figure IV-11*). L'unité III du site 801 est faite d'une épaisse couche de turbidites volcanoclastiques déposées entre 113Ma et 94 Ma. L'unité V du site 802, quant à elle, est plus jeune et datée entre 100Ma et le 72Ma (Karpoff, 1992). Les grosses quantités de dépôts volcaniques masquent les rares dépôts biogéniques (fossiles d'eau profonde), indiquant que le site était proche d'un édifice volcanique (Karpoff, 1992). Les facies majeurs des volcanoclastiques du site 801 et 802 sont des dépôts turbiditiques. Les courants turbiditiques sont liés aux coulées de laves ou aux effondrements de flan proches d'un édifice volcanique actif (Salimullah, 1992).

Cinq échantillons du site 801 sont des sédiments biosiliceux : chert, porcellanite et radiolarite. L'unité II est principalement composée de chert du Cénomanién au Campanien

(100 à 72 Ma) qui peuvent contenir jusqu'à 35% de radiolaires et des quantités d'argile variables (*Figure IV-11*). C'est une unité non calcaire. Le 801A-8R est un chert et le 801B-12R est une porcellanite, faciès peu présent dans cette unité (Karl et al., 1992). Le sédiment 801A-17R fait partie de l'unité III du site 801, mais n'est pas un volcanoclastique. L'unité présente des intervalles de sédiments authigènes au milieu des turbidites. Cet échantillon est donc une porcellanite provenant de ces intervalles de dépôt biogéniques intercalés entre les turbidites volcanoclastiques (Karl et al., 1992). Les deux derniers sédiments (801B-25R et 801B-33R) font partie de l'unité IV. Les dépôts sont datés entre la fin du Jurassique et le début du Crétacé (Oxfordien à Valanginien). Ce sont des radiolarites de la partie inférieure de l'unité qui sont plus riches en argiles (~ 20% min). Les foraminifères sont rares dans cette unité et les sédiments sont principalement composés de radiolaires (Karl et al., 1992). Le dernier échantillon provient de l'unité II du site 802 (802A-19R). Il est composé de 30% de nanofossiles et de 20% de verre volcanoclastique. L'unité est datée du Miocène inférieur (Karl et al., 1992).

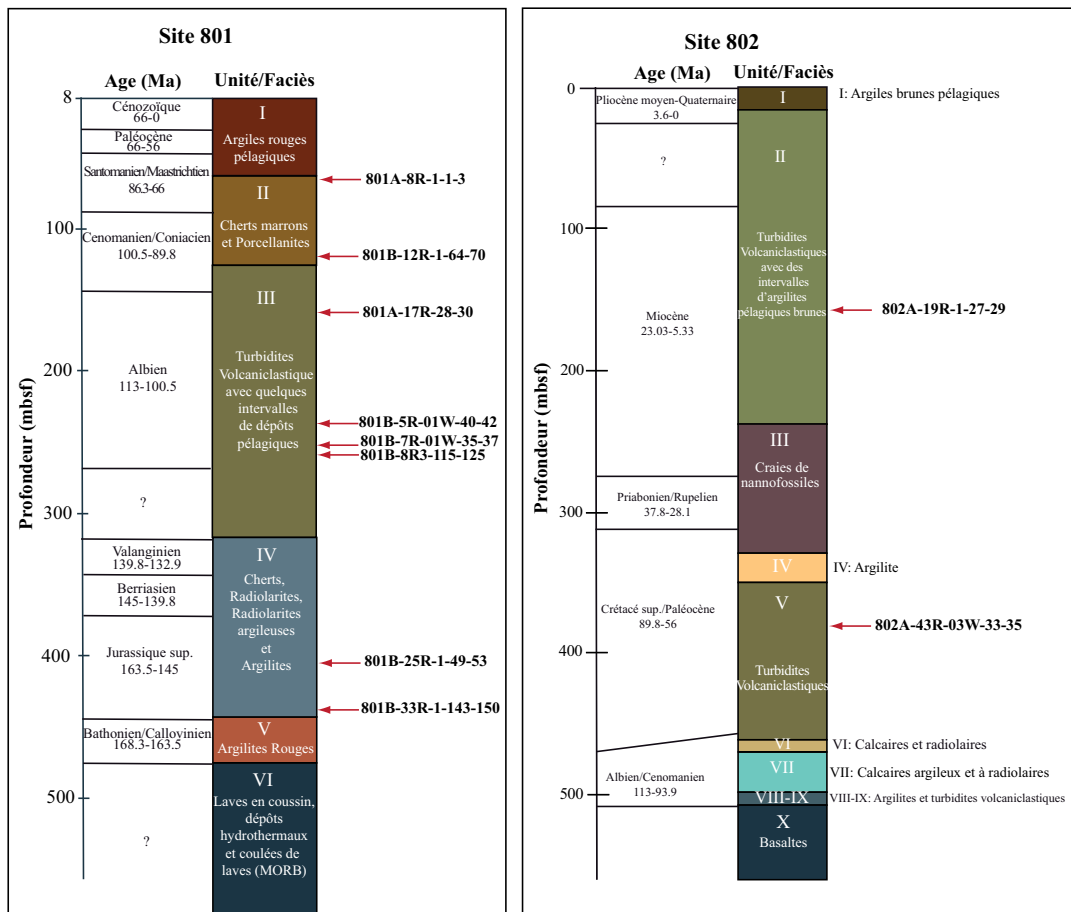


Figure IV-11: LOG des sites 801 et 802. Les flèches rouges indiquent les localisations dans la carotte des échantillons étudiés ici.

Dans le *tableau IV-2* sont reportées les données en terres rares des sédiments utilisés dans cette étude. Les échantillons dont les concentrations en REE n'étaient pas connues ont été analysés à l'ICP-MS du laboratoire Magmas et Volcans.

ODP Leg 129: Site Core-Section Unité Profondeur (mbsl) Lithologie terres rares (ppm)	801A 8R-1-1-3 II 69 Chert	801A 17R-1-28_30 III 155 Porcellanite	801B- 12R-1-64-70 II 292 Porcellanite	801B 5R-01W-40-42 III 232 Volc. Turbidites	801B 7R-01W-35-37 III 251 Volc. Turbidites
La	21.8	17.0	10.7	16.4	20.0
Ce	26.2	30.1	22.4	32.0	38.5
Pr	5.37	4.08	2.88	4.44	5.15
Nd	18.2	14.1	12.4	18.4	20.9
Sm	3.80	2.83	2.85	3.82	4.11
Eu	0.91	0.74	0.87	1.10	1.18
Gd	4.09	2.73	3.58	3.60	3.64
Tb	0.62	0.42	0.56	0.59	0.61
Dy	3.57	2.20	3.68	2.86	3.06
Ho	0.72	0.41	0.78	0.50	0.56
Er	1.95	1.11	2.26	1.29	1.47
Tm					
Yb	1.73	1.00	2.08	1.04	1.29
Lu	0.26	0.15	0.32	0.14	0.19
Ce/Ce*	0.57	0.85	0.96	0.86	0.90
ODP Leg 129: Site Core-Section Unité Profondeur (mbsl) Lithologie terres rares (ppm)	801B 8R3-115-125 III 257 Volc. Turbidites	801B 25R-1-49-53 IV 406 Radiolarite	801B 33R-1-143-150 IV 444 Radiolarite	802A 19R-1-27-29 II 159.4 nannofossiles + Verre volc.	802A 43R-03W-33-35 V 385.43 Volc. Turbidites
La	19.7	11.8	21.0	20.8	23.8
Ce	41.4	19.3	32.7	50.8	45.6
Pr	5.54	2.95	4.96	6.52	6.53
Nd	21.6	9.96	18.8	29.0	27.2
Sm	4.52	2.04	3.76	7.15	5.81
Eu	1.42	0.45	1.35	2.37	1.78
Gd	4.27	1.94	3.29	7.42	5.42
Tb	0.66	0.31	0.49	1.11	0.76
Dy	3.39	1.71	2.65	6.33	4.34
Ho	0.62	0.34	0.49	1.16	0.79
Er	1.59	0.95	1.34	2.98	2.05
Tm				0.38	0.27
Yb	1.32	0.97	1.29	2.33	1.65
Lu	0.19	0.15	0.20	0.32	0.21
Ce/Ce*	0.95	0.77	0.75	1.05	0.87

Tableau IV-2 : Concentrations en terres rares des sédiments analysés en Ce-Nd. Les données en italiques sont issues de la littérature et ont été mesurées par INAA (Karl et al., 1992), ICP-AES (Karpoff, 1992) et ICP-MS (Plank et Langmuir, 1998). Les autres échantillons ont été mesurés dans le cadre de cette thèse par ICP-MS.

La figure IV-12 présente les spectres de terres rares des sédiments normalisés aux chondrites. Sont aussi indiquées les moyennes des volcanoclastiques du site 801 calculées par (Elliott et al., 1997) et la moyenne du site 801 calculé par (T. Plank, 2014).

Les spectres sont tous enrichis en LREE par rapport aux HREE. Tous les sédiments étudiés présentent une anomalie négative en Ce comprise entre 0.57 et 0.96 excepté le 802A-19R (*tableau IV-2*). Les anomalies négatives en Ce suggèrent l'absorption des REE de l'eau de mer par le plancton ou par les minéraux authigènes (qui prennent naissance dans la roche où ils se trouvent) pour la majorité des sédiments du Leg 129 (Karl et al., 1992). Dans l'unité IV

du site 801, certains micronodules de Fe-Mn ont été décrits. Les deux échantillons de cette unité ne doivent pas avoir de nodules étant donné qu'ils ont des anomalies en Ce de 0.77 et 0.75 et des concentrations en MnO de 0.41 et 0.02 (wt%). En résumé, l'étude géochimique détaillée des sédiments biosiliceux du Leg 129 (Karl et al., 1992) conclut à une source biogénique dominante pour la plupart des sédiments.

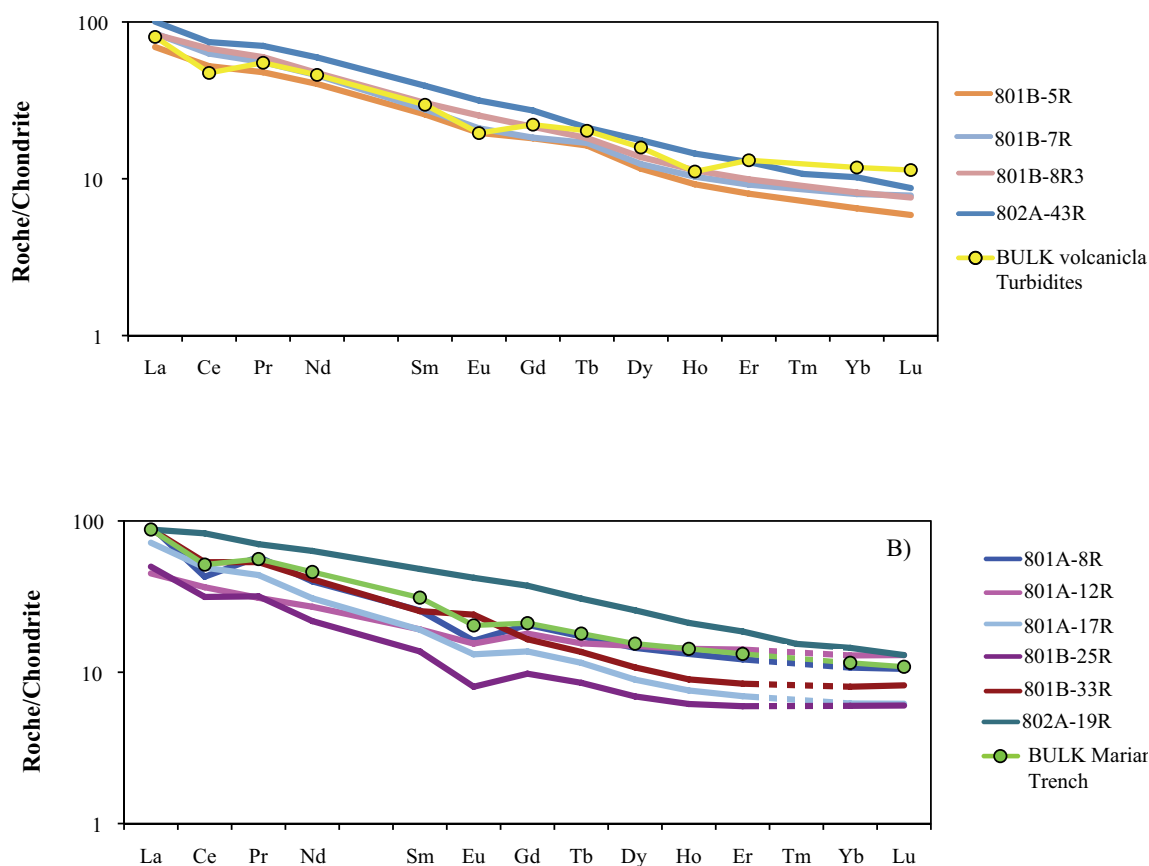


Figure IV-12: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995) pour les échantillons étudiés ici. A) Turbidites volcanoclastiques des sites 801B et 802A ainsi que le « BULK volcanoclastic turbidites » (Karpoff, 1992; Plank et Langmuir, 1998; Plank, 2014; Elliott et al., 1997). B) Sédiments biosiliceux des sites 801A, 801B et 802A ainsi que le « BULK Mariana Trench »

IV.2.4. Les MORB

Des échantillons supplémentaires de MORB ont été analysés par rapport aux données déjà publiées (Bellot et al., 2015). Trois MORB du Pacifique ainsi que cinq MORB Indien viennent compléter les quatre MORB du chapitre précédent. Leur localisation est indiquée dans la figure IV-13.

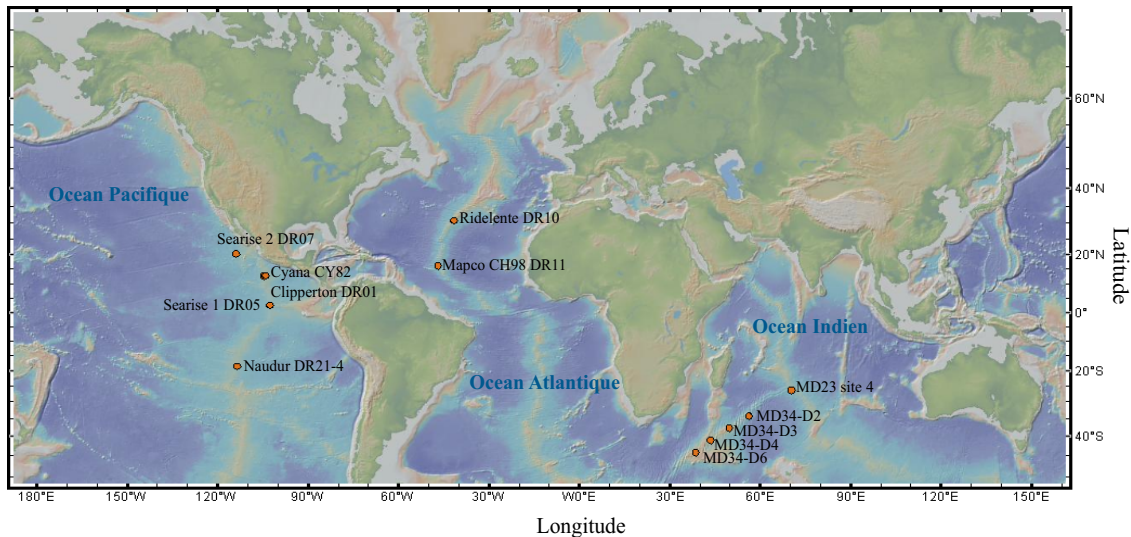


Figure IV-13: Localisation des MORB. Fond de carte provenant de l'application GeoMapApp.

Les échantillons choisis sont des verres non altérés. Ils ne présentent pas de caractéristiques particulières concernant l'hétérogénéité du manteau superficiel, ni de signatures isotopiques en Hf ou Nd indiquant une contamination mantellique profonde (Chauvel et Blichert-Toft, 2001). Les MORB provenant de la SWIR (South-West Indian Ridge) choisis pour cette étude ont des compositions isotopiques en Pb-Sr et Nd typiques du champ des MORB Indien, et donc différentes des MORB Atlantique et Pacifique (Hamelin et Allègre, 1985).

Dans la figure IV-14 sont représentés les spectres en REE de ces MORB. Les concentrations en REE sont extraites de la littérature (David et al., 2000; Chauvel et Blichert-Toft, 2001; Gale et al., 2013) excepté pour trois d'entre eux : Searise 1DR05, MD34-D2 et MD34-D3. Ces échantillons ont été mesurés dans le cadre de cette thèse à partir d'aliquotes des dissolutions faites pour les analyses isotopiques. Les résultats de ces analyses REE sont donnés dans le tableau IV-3.

L'échantillon MD34-D2 a une composition en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ moins radiogénique que les autres MORB provenant de la SWIR. Il présente aussi une anomalie positive en Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.52$). MD34-D2 est donc probablement plus affecté que les autres basaltes de la SWIR par l'anomalie DUPAL, dont l'origine est attribuée à la délamination de la croûte continentale d'après des mesures isotopiques en Os (Escrig et al., 2004).

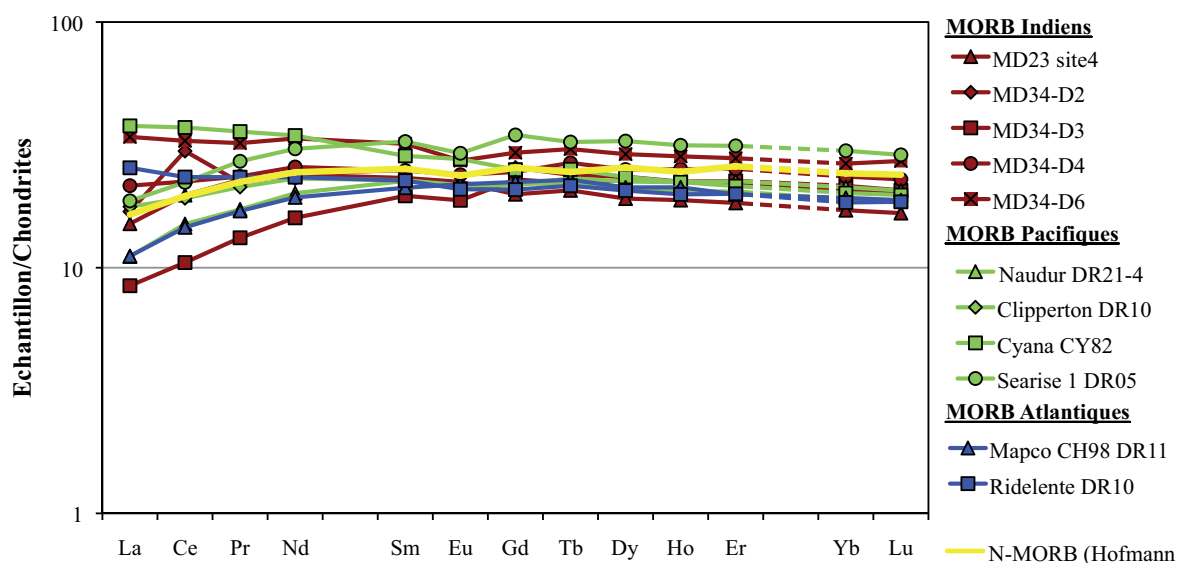


Figure IV-14 : Spectres de terres rares des MORB normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995). Le spectre jaune indique le N-MORB d'après Hofmann (1988).

Terres rares (ppm)	MORB de l'Océan Pacifique	MORB de l'Océan Indien	
	Searise 1 DR05	MD34-D2	MD34-D3
La	4.43	4.01	2.00
Ce	13.6	18.3	6.43
Pr	2.52	2.06	1.23
Nd	13.9	11.0	7.29
Sm	4.84	3.71	2.91
Eu	1.65	1.34	1.06
Gd	6.90	5.09	4.55
Tb	1.17	0.86	0.80
Dy	8.07	5.78	5.61
Ho	1.72	1.22	1.22
Er	5.02	3.52	3.61
Tm	0.73	0.51	0.52
Yb	4.82	3.35	3.47
Lu	0.71	0.49	0.51

Tableau IV-3 : Concentrations en terre rares des MORB mesurées à l'ICP-MS.

IV.3. Résultats isotopiques en Cérium et Néodyme

Ici nous présentons les résultats isotopiques obtenus sur les échantillons discutés dans la partie précédente. En plus de ces échantillons, quatre boninites provenant de la ride Bonin et de l'île de Guam (île sud des Mariannes) ont été analysées, ainsi que les basaltes provenant des sites U1438 et 1201D et des boues de serpentinites provenant de l'avant arc des Mariannes (site ODP 1200). Les résultats obtenus sont donnés en annexe car ils ne sont pas utilisés pour la discussion.

Les résultats isotopiques en Ce sont présentés dans le *tableau IV- 4*. Ils prennent en compte la correction de l'effet de queue de pic (cf. *Chapitre II*) ainsi que la normalisation au standard de la session 7. Dans le *tableau IV-5* sont données les valeurs de la correction de l'effet de queue de pic ainsi que les valeurs moyennes du standard AMES au sein de la même session.

Tableau IV-4 (page suivante) : Résultats des mesures des isotopes du Ce et du Nd pour les laves des Mariannes, les sédiments des sites 801 et 802 (ODP Leg 129), les MORB et les basaltes du bassin d'arrière arc des Mariannes (MTB). Les valeurs en italiques sont extraites de la littérature : (Schiano et al., 1997; Chauvel et Blichert-Toft, 2001). Les « Run 1 Run 2 » correspondent à un échantillon analysé deux fois lors d'une même session et les duplicatas sont des analyses faites sur deux sessions différentes avec deux dissolutions différentes pour un même échantillon. Le 2s.e est l'erreur interne de la mesure qui correspond à 2 fois l'écart-type que divise \sqrt{N} (N = nombre de cycles de mesures). Pour les moyennes le 2s.d correspond à 2 fois l'écart-type des valeurs de chaque mesure. Les moyennes sont les valeurs utilisées dans les figures et la plus grande des erreurs est utilisée comme barre d'erreur. Les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont aussi exprimés en ϵ_{Ce} en utilisant $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (Bellot et al., 2015) et les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont exprimés en ϵ_{Nd} en utilisant $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512630$ (Bouvier et al., 2008).

Session d'analyse		$^{138}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$	2s.e	εCe	2s.e	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2s.e	εNd	2s.e
Laves									
SAG-1	8	0.0225641	0.0000002	-0.57	0.11	0.5129655	0.0000027	6.55	0.05
GUG-3 Run 1	8	0.0225635	0.0000004	-0.84	0.16				
GUG-3 Run 2	8	0.0225647	0.0000003	-0.33	0.11	0.5129382	0.0000028	6.01	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225641	0.0000016	-0.59	0.73				
GUG-6 Run 1	8	0.0225629	0.0000003	-1.11	0.12				
GUG-6 Run 2	8	0.0225640	0.0000003	-0.61	0.13	0.5130411	0.0000027	8.02	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225635	0.0000016	-0.86	0.70				
GUG-9 Run 1	8	0.0225636	0.0000003	-0.80	0.13				
GUG-9 Run 2	8	0.0225642	0.0000003	-0.53	0.12	0.5130436	0.0000027	8.07	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225639	0.0000009	-0.67	0.39				
ALAM-2 Run 1	8	0.0225631	0.0000003	-1.03	0.14				
ALAM-2 Run 2	8	0.0225640	0.0000003	-0.63	0.13	0.5130212	0.0000026	7.63	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225635	0.0000013	-0.83	0.58				
ALAM-5 Run 1	8	0.0225645	0.0000003	-0.41	0.12				
ALAM-5 Run 2	8	0.0225638	0.0000003	-0.70	0.11	0.5130013	0.0000028	7.24	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225641	0.0000009	-0.55	0.41				
PAG-3	8	0.0225640	0.0000002	-0.63	0.11	0.5130171	0.0000026	7.55	0.05
MM92-10	8	0.0225643	0.0000002	-0.49	0.10	0.5130110	0.0000029	7.43	0.06
ASC-3 Run 1	8	0.0225645	0.0000003	-0.41	0.12				
ASC-3 Run 2	8	0.0225635	0.0000004	-0.85	0.17	0.5130350	0.0000025	7.90	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225640	0.0000014	-0.63	0.63				
URA-5 Run 1	8	0.0225640	0.0000003	-0.62	0.13				
URA-5 Run 2	8	0.0225653	0.0000010	-0.05	0.44	0.5130095	0.0000030	7.40	0.06
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225646	0.0000018	-0.33	0.79				
URA-7 Run 1	8	0.0225643	0.0000003	-0.49	0.12				
URA-7 Run 2	8	0.0225643	0.0000004	-0.51	0.16	0.5129797	0.0000028	6.82	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225643	0.0000001	-0.50	0.02				
AGR-4a	8	0.0225643	0.0000003	-0.51	0.13	0.5129830	0.0000030	6.89	0.06
MORB									
Océan Atlantique									
Ridelente DR10 Run 1		0.0225642	0.0000003	-0.51	0.12				
Ridelente DR10 Run 2	4	0.0225648	0.0000005	-0.25	0.23	0.513127	0.0000000	9.70	0.00
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225645	0.0000008	-0.38	0.37				
Mapco CH98 DR11	4	0.0225635	0.0000003	-0.83	0.12	0.513204	0.0000007	11.20	0.14
Océan Pacifique									
Searise 1 DR05	12	0.0225628	0.0000007	-1.15	0.31	0.513171	0.0000003	10.56	0.05
Cyana CY82	12	0.0225618	0.0000009	-1.58	0.42	0.513127	0.0000002	9.69	0.05
Clipperton DR01 Run 1	12	0.0225636	0.0000003	-0.80	0.15				
Clipperton DR01 Run 2	12	0.0225627	0.0000013	-1.21	0.57	0.513128	0.0000003	9.71	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225631	0.0000013	-1.01	0.57				
Searise 2 DR07	5	0.0225636	0.0000002	-0.81	0.10	0.513161	0.0000023	10.36	0.45
Naudur DR21-4	5	0.0225630	0.0000003	-1.07	0.11	0.513143	0.0000028	10.01	0.55
Océan Indien									
MD23 site 4	12	0.0225639	0.0000003	-0.68	0.15	0.513089	0.0000003	8.96	0.05
MD34-D2	12	0.0225642	0.0000005	-0.55	0.23	0.512954	0.0000003	6.32	0.06
MD34-D3	12	0.0225627	0.0000004	-1.21	0.17	0.513126	0.0000003	9.68	0.05
MD34-D4	12	0.0225644	0.0000003	-0.44	0.13	0.513139	0.0000003	9.93	0.05
Sédiments site 800									
800A-36R	13					0.512764	0.0000004	2.62	0.07
800A-50R	13	0.0225670	0.0000019	0.69	0.85	0.512764	0.0000003	2.61	0.06
Sédiments Site 801									
801A-8R	11	0.0225671	0.0000004	0.77	0.19	0.512283	0.0000003	-6.77	0.06
801A-12R	11	0.0225663	0.0000004	0.40	0.17	0.512590	0.0000004	-0.79	0.07
801A-17R	11	0.0225660	0.0000004	0.26	0.18	0.512429	0.0000003	-3.93	0.07
801B-25R	11	0.0225674	0.0000007	0.89	0.31	0.512187	0.0000003	-8.64	0.07
801B-33R	11	0.0225678	0.0000004	1.05	0.19	0.512241	0.0000003	-7.60	0.06
801B-5R	13	0.0225656	0.0000003	0.09	0.11	0.512718	0.0000003	1.72	0.05
801B-7R	13	0.0225651	0.0000003	-0.13	0.14	0.512718	0.0000003	1.71	0.05
801B-8R3	13	0.0225660	0.0000007	0.25	0.32	0.512680	0.0000003	0.97	0.06
Sédiments Site 802									
802A-19R	13	0.0225651	0.0000003	-0.13	0.12	0.512895	0.0000003	5.17	0.05
802A-43R Run 1		0.0225656	0.0000003	0.08	0.13				
802A-43R Run 2	13	0.0225653	0.0000008	-0.03	0.35	0.512704	0.0000003	1.44	0.06
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225654	0.0000004	0.02	0.16				
Basaltes d'arrière arc des Mariannes (MTB)									
C7-DREDGE-3 Run 1		0.0225651	0.0000003	-0.15	0.13				
C7-DREDGE-3 Run 2	12	0.0225645	0.0000003	-0.39	0.15	0.512942	0.0000002	6.08	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225648	0.0000007	-0.27	0.33				
D3-2-1 Run 1		0.0225652	0.0000003	-0.07	0.15				
D3-2-1 Run 2	12	0.0225641	0.0000003	-0.56	0.15	0.512954	0.0000002	6.33	0.04
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225647	0.0000016	-0.32	0.70				
D68-2-1	11	0.02256378	0.0000009	-0.80	0.16				
D68-2-1	12	0.0225619	0.0000005	-1.55	0.22	0.513132	0.0000003	9.79	0.06
Moyenne des 2 duplicatas \pm 2s.d		0.0225628	0.0000027	-1.17	1.07				

SESSION	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ moyen du AMES corrigé du tailing + normalisé	2σ	ϵ_{Ce} AMES	2σ	N	Valeur de la correction de queue de pic $\Delta\epsilon_{\text{Ce}}$
4	0.0225729	0.0000010	3.31	0.45	24	0.71
5	0.0225723	0.0000006	3.06	0.24	4	0.64
8	0.0225746	0.0000009	4.09	0.41	19	0.52
11	0.0225746	0.0000010	4.09	0.42	11	0.91
12	0.0225746	0.0000009	4.09	0.39	16	1.00
13	0.0225746	0.0000012	4.09	0.54	5	1.20

Tableau IV-5 : Valeurs moyennes du standard artificiel AMES et de la correction de queue de pic pour chacune des sessions lors desquelles les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été mesurés.

IV.3.1. Les laves

Les laves des Mariannes présentent des compositions isotopiques très homogènes en Ce et en Nd. L' ϵ_{Ce} des laves est compris entre -0.86 et -0.33, tandis que l' ϵ_{Nd} est compris entre 6.01 et 8.07 (*figure IV-15-A*). Dans un diagramme $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ il n'est pas possible de différencier les îles. En revanche, dans la *figure IV-15-B* on devine une corrélation entre les isotopes du Ce et l'anomalie en Ce des laves. La corrélation est encore plus visible avec les isotopes du Nd (*figure IV-15-C*). Ces relations suggèrent que les anomalies en Ce des laves proviennent de mélanges à la source avec des composants ayant différents Ce/Ce*. Elles seront discutées en détail dans la section IV.4.3 de ce chapitre.

IV.3.2. Les sédiments

Les valeurs $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ des différents sédiments provenant des sites de forages à l'est de la fosse des Mariannes sont présentées dans la *figure IV-16*. Leurs compositions isotopiques initiales sont aussi montrées. Nous n'utiliserons pas les sédiments corrigés de l'âge dans la suite de la discussion. Les sédiments échantillonnés actuellement sont les meilleurs analogues des sédiments subduits participant au volcanisme actuel des Mariannes.

Les sédiments volcanoclastiques ont des compositions isotopiques homogènes comprises entre 1.72 et 0.97 ϵ_{Nd} et entre -0.13 et 0.25 ϵ_{Ce} . En comparaison les sédiments biosiliceux présentent des compositions isotopiques plus variables, qui reflètent leurs variétés lithologiques. Les compositions en ϵ_{Nd} sont comprises entre -8.74 et -0.79 et celles en ϵ_{Ce} entre 0.26 et 1.05.

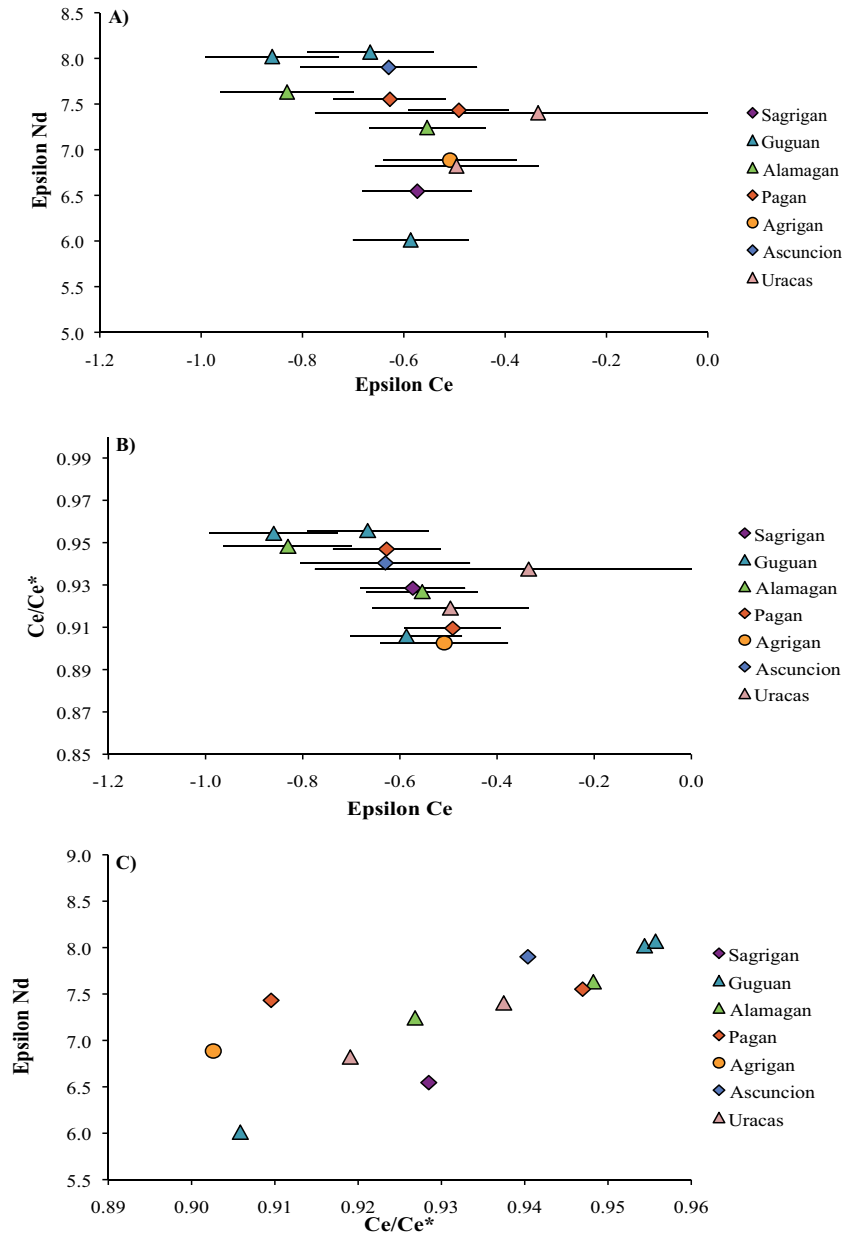


Figure IV-15.: A) Laves des Mariannes dans un diagramme ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} B) Valeurs isotopiques en ϵ_{Ce} des laves des Mariannes en fonction de leurs anomalies en Ce ($Ce/Ce^* = Ce_N / ((La_N + Pr_N)/2)$). C) Valeurs isotopiques en ϵ_{Nd} des laves des Mariannes en fonction de leurs anomalies en Ce.

Le sédiment du site 802 unité II (802A-19R) a une composition assez éloignée de celle des autres sédiments et se rapproche de celle des laves. Les clastes volcaniques qui le composent doivent d'avantage influencer sur sa composition isotopique que les nannofossiles. Aucune étude détaillée de cet échantillon n'est disponible dans la littérature, cela ne nous permet pas de pouvoir identifier l'origine de sa composition. Sa différence de composition est probablement liée à une différence de mélange et/ou à une source volcanique très différente.

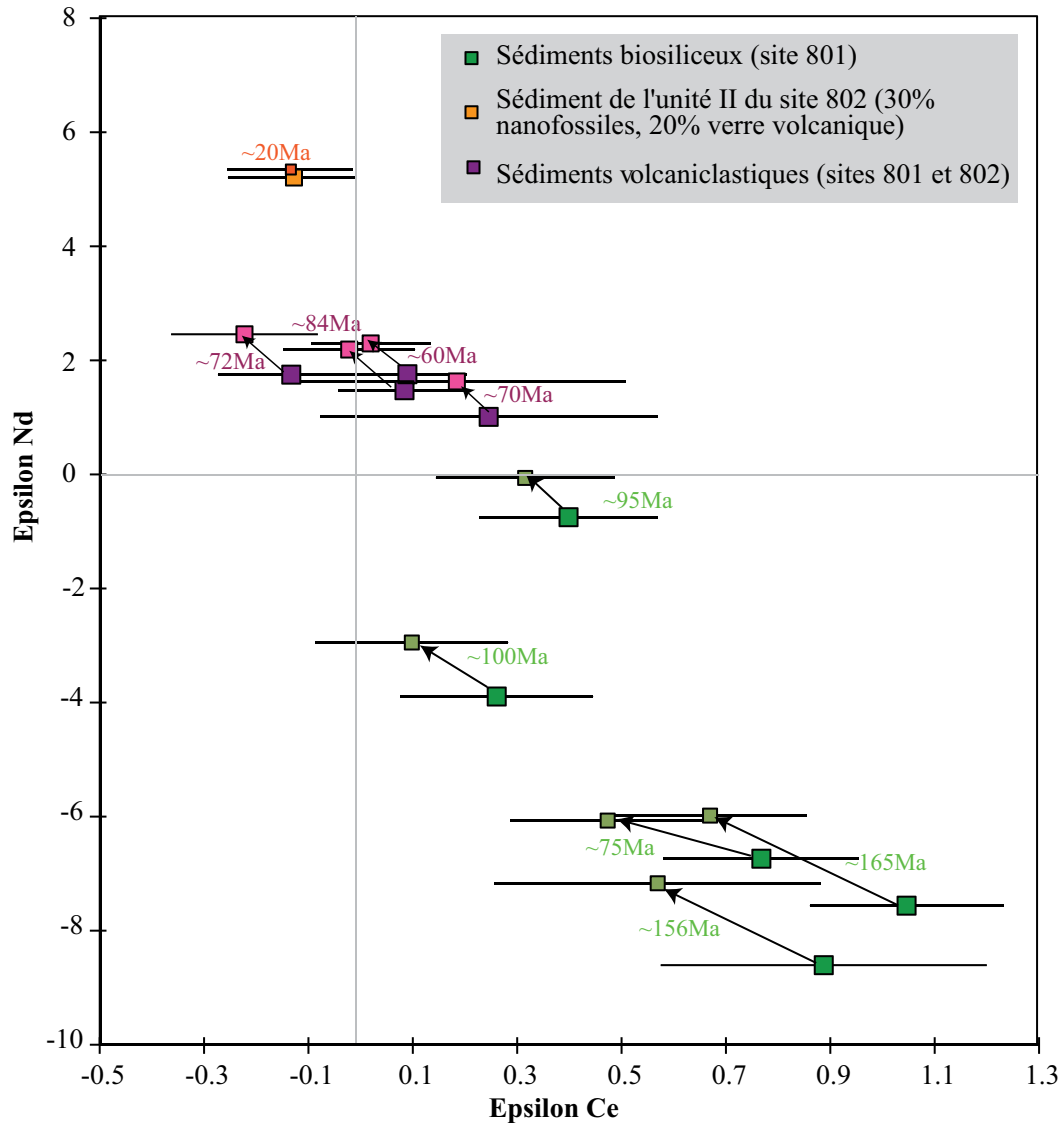


Figure IV-16 : Résultats isotopiques en Ce et Nd des sédiments. Les flèches indiquent la composition recalculée à l'âge de l'échantillon. Aucune datation précise n'étant disponible, les âges moyens de chaque unité sont considérés (Karl et al., 1992; Karpoff, 1992).

IV.3.3. Les MORB

Dans la figure IV-17-A sont représentés les MORB analysés au cours de cette étude. Les valeurs en ϵ_{Ce} des MORB sont comprises entre -1.58 (Cyana CY82) et -0.38 (Ridelente DR10). En ϵ_{Nd} les variations sont plus grandes et s'étendent de 6.32 (MD34-D2) à 11.2 (Mapco CH98 DR11). Une comparaison avec les autres données disponibles dans la littérature pour des MORB (Makishima et Masuda, 1994) est présentée en figure IV-17-B. Afin de pouvoir comparer les résultats les données de Makishima et Masuda (1994) sont normalisées avec le BCR-2 (Bellot et al., 2015).

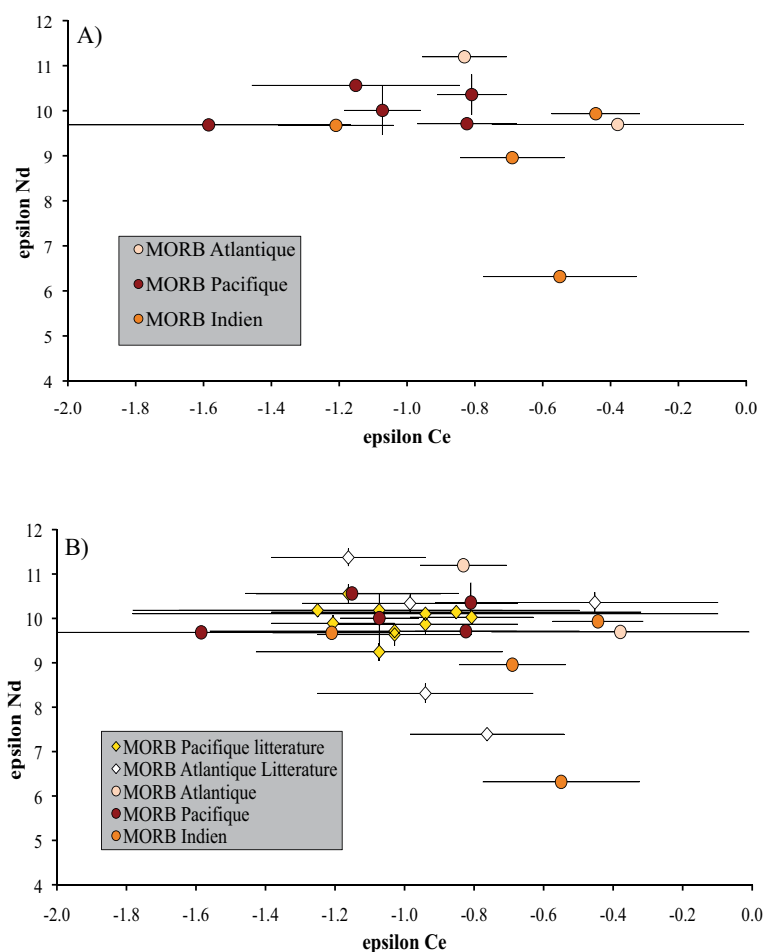


Figure IV-17 : A) Diagramme ϵ_{Nd} en fonction de ϵ_{Ce} pour les MORB des océans Atlantique, Pacifique et Indien étudiés ici. B) Les données ϵ_{Ce} et ϵ_{Nd} de la littérature sur les MORB sont montrées en comparaison (Makishima et Masuda, 1994).

Nos données sont en parfait accord avec la précédente étude réalisée sur des MORB. L' ϵ_{Ce} moyen est de -0.87 pour cette étude et de -0.93 en considérant tous les échantillons. L' ϵ_{Nd} moyen est de 9.65 et 9.76, respectivement. Un échantillon provenant de l'Océan Indien (MD34-D2) se distingue par des ϵ_{Nd} plus bas que la moyenne (6.32). Comme expliqué dans la partie IV-2-4, sa valeurs différentes en ϵ_{Nd} , est attribué à l'anomalie DUPAL de l'océan Indien (Hamelin et Allègre, 1985; Escrig et al., 2004). Deux autres MORB Atlantique de la littérature ont des valeurs ϵ_{Nd} similairement basses (519A-8-3 et 522B-5-3). Ce sont les deux seuls à provenir du sud de l'océan Atlantique. Dans cette partie de l'océan Atlantique les valeurs basses en ϵ_{Nd} peuvent aussi être attribuées à l'effet DUPAL. En Ce les variations ne sont pas significatives. La valeur la plus négative en ϵ_{Ce} est -1.58 pour le MORB Pacifique Cyana-CY82. Le spectre de terres rares de Cyana-CY82 est un peu plus enrichi en LREE que les autres MORB (Figure IV-14). MD34-D6 présente un spectre similaire mais son rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ n'a pu être mesuré car le signal s'est épuisé très rapidement lors de la mesure.

Il n'est pas possible de distinguer des hétérogénéités du manteau supérieur entre les différents océans avec les données isotopiques du Ce contrairement aux isotopes du Nd, Pb, Sr et l'Hf pour lesquels des différences sont visibles, notamment pour l'Océan Indien et l'Atlantique Sud (Dupré et al., 1981; Chauvel et Blichert-Toft, 2001).

?

IV.3.4. Les échantillons des bassins de l'arc IBM

?

Les échantillons du Mariana Trough ont des valeurs isotopiques hétérogènes (*figure IV-18*). En effet, l'échantillon D68 présente des valeurs isotopiques (9.74 en ϵ_{Nd} et -1.17 en ϵ_{Ce}) similaires à celle des MORB. C'est le seul à présenter également un spectre de terres rares type N-MORB (*Figure-IV-10*). Les deux autres échantillons ont des compositions isotopiques plus basses en ϵ_{Nd} (6.33 et 6.08) et des valeurs plus élevées en ϵ_{Ce} (-0.32 et -0.27), ainsi que des spectres de REE enrichis en LREE par rapport aux HREE. Ces résultats sont en accord avec ceux de Pearce et al. (2005), indiquant qu'une partie du manteau sous le Mariana Trough soit contaminé par des fluides provenant de la subduction.

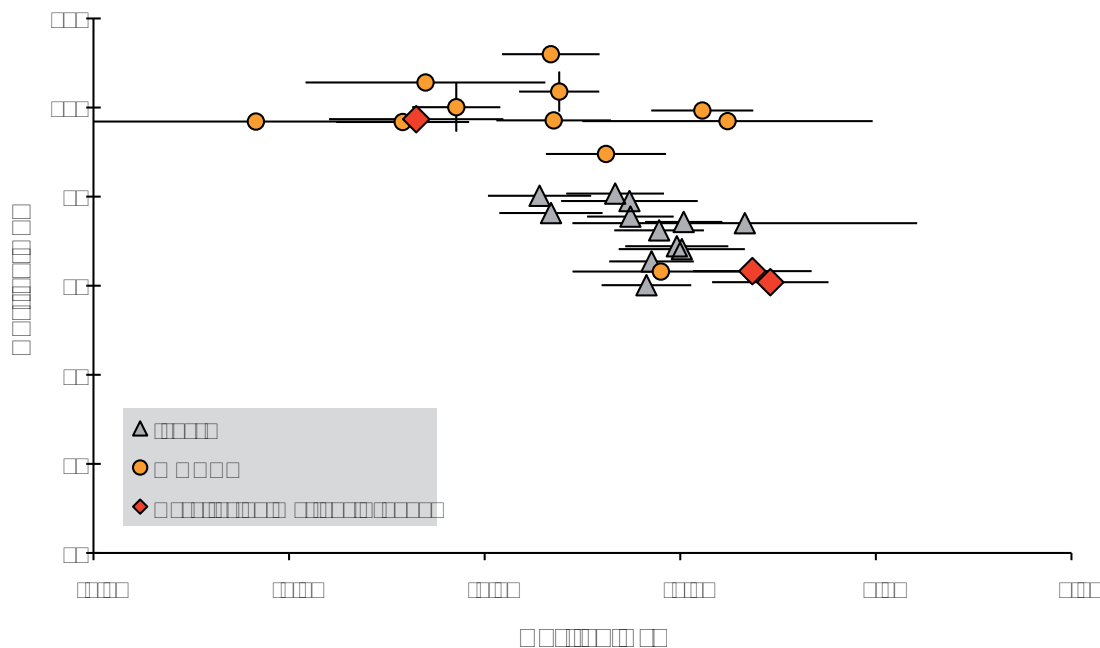


Figure IV-18: ϵ_{Ce} vs ϵ_{Nd} des basaltes du Mariana Trough. Sont aussi représentés les laves de l'arc des Mariannes et les MORB.

?

?

?

???

IV.4. Source et origine des anomalies négatives en Ce des laves par une étude combinée des isotopes du Ce et du Nd

IV.4.1. Mélanges binaires solide-solide (ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd})

L'origine de la composition des laves des Mariannes est fortement discutée. En fonction du traceur isotopique utilisé, plusieurs interprétations sont possibles concernant les composants à l'origine des laves :

une contribution de la croûte altérée (Li et B ; Ishikawa et Nakamura, 1994; Moriguti et Nakamura, 1998; Ishikawa et Tera, 1999)

la présence d'un manteau type OIB sous l'arc IBM (Sr ; Meijer, 1976),

la participation de fluides aqueux provenant du slab (U-Th ; Elliott et al., 1997) mais aussi la participation de sédiments subductés (Nd, ^{10}Be , S ; Woodhead et Fraser, 1985; Woodhead, 1989; Lin et al., 1990; Alt et al., 1993).

Afin de mieux contraindre les composants (nature, proportion), nous avons calculé des mélanges isotopiques binaires Ce-Nd entre un pôle mantellique et différents pôles sédimentaires. Dans un premier temps il est nécessaire de définir un pôle appauvri adapté à la région des Mariannes. Puis une fois le pôle appauvri fixé, différents pôles enrichis sont testés.

IV.4.1.a. Détermination du pôle mantellique

Comme nous l'avons vu précédemment, plusieurs types d'échantillons sont représentatifs du manteau appauvri en composition isotopiques de Ce et Nd : 27 MORB provenant des 3 océans (cette étude; Makishima et Masuda, 1994), dont 3 d'entre eux se distinguent par une signature DUPAL, ainsi qu'un échantillon provenant du bassin d'arrière arc des Mariannes (Mariana Trough basalt) ayant une signature MORB. La variabilité des MORB étant assez importante il est nécessaire de fixer un pôle appauvri le mieux adapté pour cette région.

C'est pourquoi nous avons choisi l'échantillon D68. C'est le seul des trois basaltes du MTB qui a une composition en ϵ_{Ce} et ϵ_{Nd} similaire à celle des MORB. Son spectre de terres rares (*Figure IV-10*), ainsi que les rapports d'éléments trace Nb/Yb, Ba/Nb, Th/Nb et Ba/Th, qui sont des indicateurs des processus de subduction par leurs différences de mobilité et d'incompatibilité (Pearce et al., 2005), montrent les mêmes caractéristiques. Nous considérons ici qu'un échantillon type MORB provenant de l'arrière arc des Mariannes est

plus représentatif du manteau appauvri à l'aplomb de l'arc des Mariannes par comparaison avec le manteau source des MORB des rides océaniques.

En fonction du modèle de DMM, la valeur du Ce/Ce^* peut varier. Elle est de 0.91 pour le DMM de Workman et Hart (2005), de 1.01 pour celui de Lyubetskaya et Korenaga, (2007), et de 1.05 celui de Salters et Stracke, (2004). Puisque nos laves présentent toutes des anomalies négatives en Ce (0.87 à 0.97), et que la participation de sédiments à la source des laves a été suggérée par de nombreuses études précédentes (Hole et al., 1984; Elliott et al., 1997), afin de tester que l'anomalie provient bien des sédiments nous choisissons un DMM sans anomalie en Ce pour voir s'il est possible de recalculer les valeurs mesurées. Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec le DMM de Salters et Stracke, (2004). Les proportions sédimentaires que nous indiquerons seront donc des maximum car d'après le DMM de Workman et Hart, (2005), le Ce/Ce^* est un peu plus petit que celui choisi ici. Pour les modèles qui suivront, nous prendrons les valeurs isotopiques de D68 et les concentrations pour le pôle DMM de Salters et Stracke, (2004) comme pôle appauvri des laves.

IV.4.1.b. Les pôles enrichis

Dans la *figure IV-19* sont représentés les différents modèles de mélange binaire solide-solide. Ici, les modèles sont construits sans prendre en compte la fusion partielle du pôle enrichi et les fractionnements entre Ce et Nd qui peuvent en résulter.

Dans la *figure IV-19-A* sont représentés deux mélanges entre le pôle appauvri (échantillon D68) et les sédiments biosiliceux (Chert, porcellanite et radiolarite) du site 801 (en prenant les deux extrêmes en ϵ_{Ce}). Les deux courbes passent par les laves et peuvent expliquer leurs compositions (en prenant en compte les barres d'erreurs). L'hétérogénéité des sédiments est gommée dans la région des laves car les deux courbes sont quasiment confondues.

Dans la *figure IV-19-B* les deux sédiments volcanoclastiques des sites 801 et 802 les plus extrêmes isotopiquement en Ce correspondent au pôle enrichi. Les compositions des laves peuvent aussi être expliquées par ces mélanges.

Pour terminer, dans la *figure IV-19-C*, nous avons modélisé un mélange entre le même pôle appauvri et un pôle enrichi similaire au PAWMS (pour Pacific Authigenic Weighted Mean Sediment, déterminé par Hole et al. (1984)). La composition en terres rares du PAWMS est la moyenne de la pile sédimentaire forée au site DSDP Leg 34, Hole 319, localisée sur la plaque Nazca dans l'est du Pacifique. La pile est composée à 95% de boues de nanofossiles,

et à 5% d'argile ferrugineuse. C'est un matériel sédimentaire authigène et/ou biogène sans contamination continentale, comme à l'avant du front de subduction des Mariannes, où l'apport continental est limité car l'arc est isolé au milieu du Pacifique. Nous avons choisi d'utiliser ce pôle PAWMS et non le pôle carbonate utilisé dans le chapitre III et dans Bellot et al. (2015) car l'apport sédimentaire aux Mariannes est isolé de tout apport d'origine continentale. En faisant l'hypothèse que ce type de sédiment se forme en équilibre avec l'eau de mer, nous avons calculé une composition isotopique à 150 Ma (pour rester cohérent avec l'âge de la croûte subductant aux Mariannes). Pour ceci nous considérons les valeurs moyennes des $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de l'eau de mer Pacifique actuelle (Tazoe et al., 2011). La courbe ainsi tracée devient concave à cause du rapport Ce/Nd inférieur à 1, et peut, elle aussi, expliquer les compositions isotopiques des laves.

Les modélisations binaires solide-solide ne permettent pas de déterminer un type de sédiments préférentiellement à un autre. Dans une prochaine étape, nous allons considérer la fusion partielle des matériels sédimentaires afin de mieux contraindre les courbes de mélange et de pouvoir déterminer les proportions de chaque pôle.

IV.4.2. Mélanges isotopiques binaires solide-fluide ($\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$)

IV.4.2.a. Fusion partielle de sédiments à l'origine des laves d'arc

Certains éléments, comme le Th, le Be ou le Ta, requièrent la fusion partielle des sédiments afin d'expliquer leurs concentrations dans les laves. Les rapports isotopiques du Th, Be et Pb dans les laves montrent aussi que la fusion partielle de sédiments est un processus à l'origine des laves d'arc.

Dans le but d'améliorer les modèles isotopiques proposés pour expliquer les compositions des laves, il est nécessaire de comprendre le partage des éléments lors de l'extraction de fluides et/ou liquides silicatés dans le coin mantellique à l'aplomb de l'arc. De plus en fonction du matériel à l'origine des fluides/liquides, les partages peuvent être différents et se produire dans des conditions différentes.

Les études expérimentales nous fournissent les informations nécessaires sur le comportement des éléments dans des sédiments soumis à des pressions et températures similaires à celles des zones de subduction. Cela va nous permettre de les appliquer aux modèles de mélanges isotopiques. Ce et Nd sont deux terres rares légères, et donc, ont des comportements assez similaires lors des processus magmatiques puisqu'ils ont des rayons ioniques très proches.

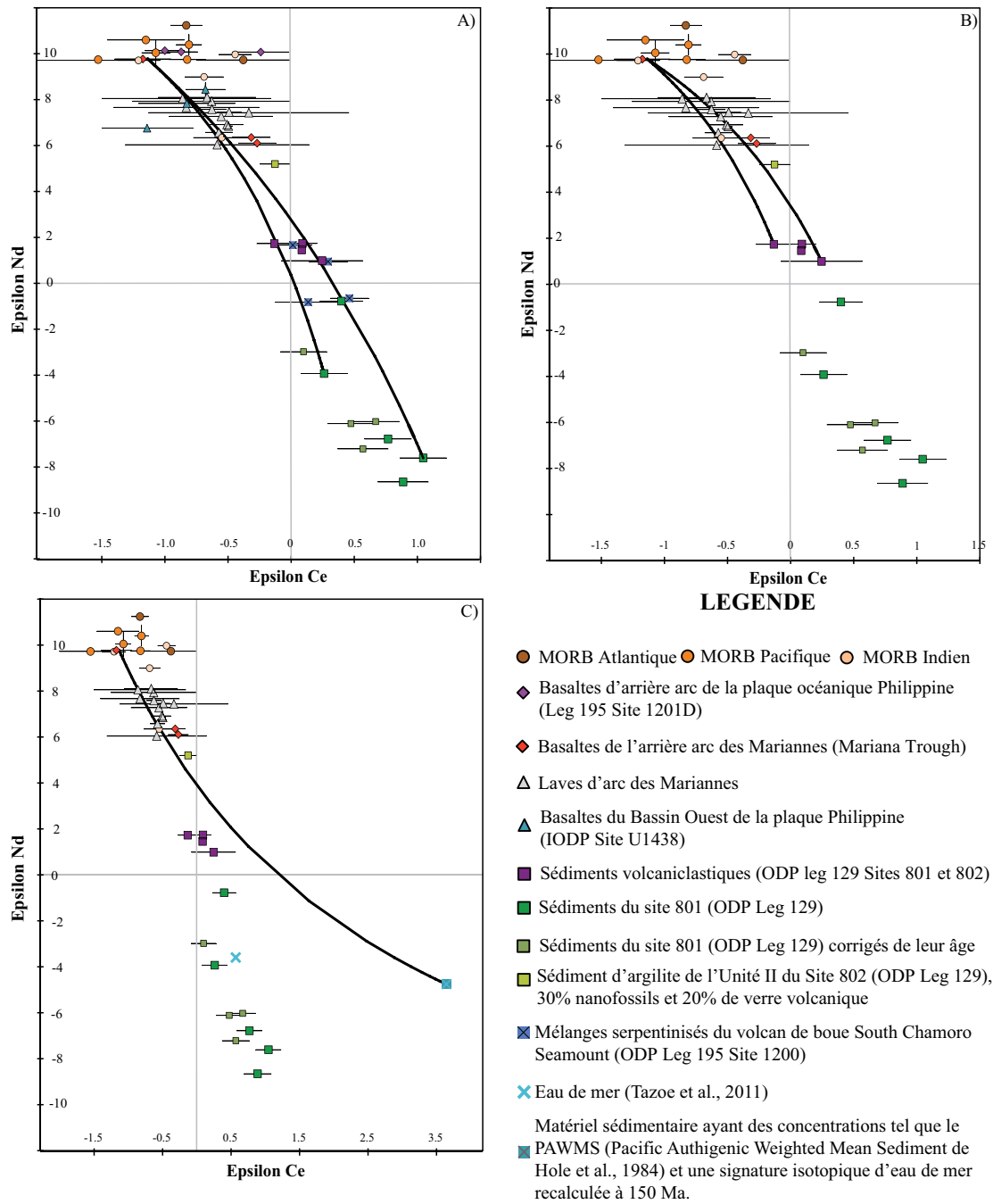


Figure IV-19: Courbes de mélanges binaires ϵ_{Ce} - ϵ_{Nd} solide-solide en considérant différents pôles enrichis. Le pôle appauvri des mélanges est le même pour les trois diagrammes. Il correspond au MTB D68 pour ce qui est des valeurs isotopiques du Ce et Nd et au DMM pour les concentrations (Salters et Stracke, 2004). A) Les pôles enrichis sont les sédiments biosiliceux. B) Les pôles enrichis sont les turbidites volcanoclastiques. C) Le pôle enrichi est le PAWMS avec une composition isotopique d'eau de mer recalculée à 150 Ma.

Les valeurs isotopiques du Nd dans les laves d'arc indiquent un mélange entre le manteau superficiel et des sédiments entrant en subduction (White et Dupré, 1986; Vroon et al., 1995; Elliott et al., 1997). Le Nd est donc recyclé lors du processus de subduction. Si le Nd est recyclé, alors on peut supposer qu'il en soit de même pour le Ce. De plus, d'après les études de Hole et al. (1984), Woodhead, (1989) et Elliott et al. (1997), les anomalies négatives en Ce des laves des Mariannes sont attribuées au composant enrichi à la source des laves (matériel sédimentaire).

IV.4.2.b. Application de la fusion partielle des sédiments aux laves des Mariannes

Plusieurs études expérimentales ont étudié la déshydratation et fusion partielle des sédiments (par exemple: Johnson et Plank, 1999; Hermann et Spandler, 2007; Hermann et Rubatto, 2009; Martindale et al., 2013). Ces études vont nous permettre de mieux comprendre le comportement du Ce et du Nd dans des conditions de subduction et ainsi affiner nos modèles de mélange.

Dans l'étude de Johnson et Plank, (1999), le matériel de départ utilisé pour déterminer la mobilité des éléments en condition de subduction, est une argile authigène rouge provenant de l'est de la fosse des Tonga (DSDP Site 595). C'est un type de sédiment majoritairement subducté dans l'Océan Pacifique (Plank et Langmuir, 1998). Cet échantillon est ainsi de nature comparable aux sédiments biosiliceux et authigènes analysés ici. Il est donc raisonnable d'appliquer les coefficients de partages (D) déterminés lors de cette étude à nos sédiments biosiliceux ainsi qu'au PAWMS. Nous avons choisi d'appliquer les D ($C_{\text{bulk solid}}/C_{\text{melt}}$) déterminés pour l'expérience à 800°C et 2 GPa (*tableau IV-6*). Cela correspond à une température équivalente à celle déterminée par Syracuse et Abers, (2006); Syracuse et al., (2010) pour la surface du slab à l'aplomb de l'arc (entre 156 et 172 km de profondeur et une température comprise entre 780 et 820°C ; cf *Chapitre I*). Dans ces conditions le rapport Ce/Nd est le plus fractionné car on passe d'un fluide aqueux à un produit de fusion des sédiments.

Pour les sédiments volcanoclastiques, il est préférable d'utiliser les données de mobilité des éléments obtenus par Martindale et al. (2013), puisqu'ils utilisent un échantillon volcanoclastique provenant du site 801 (801B-8R3, qui est aussi étudié ici). Nous considérons les D ($C_{\text{glass}}/C_{\text{bulk solids}}$) pour des expériences réalisées à 850°C et 3GPa (*tableau IV-6*). Ils ajoutent 20% d'H₂O dans les expériences afin de pouvoir analyser correctement le verre au LA-ICP-MS. Ces conditions se rapprochent le plus de celles à l'aplomb de l'arc. Les LREE

sont incompatibles dans cette expérience (figure IV-20), contrairement à celle de Johnson et Plank, (1999).

Conditions Pression/température	$D = C_{\text{solide}}/C_{\text{fluide}}$ <i>Johnson and Plank (1999)</i> 2 Gpa / 800°C	$D = C_{\text{solide}}/C_{\text{fluide}}$ <i>Martindale et al., (2013)</i> 3 Gpa / 850°C
La	2.47	0.71
Ce	2.97	0.71
Pr	3.73	0.77
Nd	4.41	0.91
Ce/Nd fluide	1.60	1.92
Ce/Nd solide	1.08	1.83

Tableau IV-6. Valeurs des coefficients d'enrichissement pour les terres rares légères entre : le sédiments solide résiduel et le fluide produit (Johnson et Plank, 1999), et entre le verre (fluide produit) et le solide de départ (Martindale et al., 2013).

Afin d'utiliser correctement les données de Johnson et Plank, (1999), les concentrations des échantillons ont été multipliées par le rapport des concentrations fluide/solide de départ de l'expérience. Pour les échantillons volcanoclastiques, les concentrations ont été recalculées à partir du pourcentage recyclé de chaque élément calculé dans l'étude (74% du La et Ce ; 72% de Pr et 70% du Nd ; (Martindale et al., 2013).

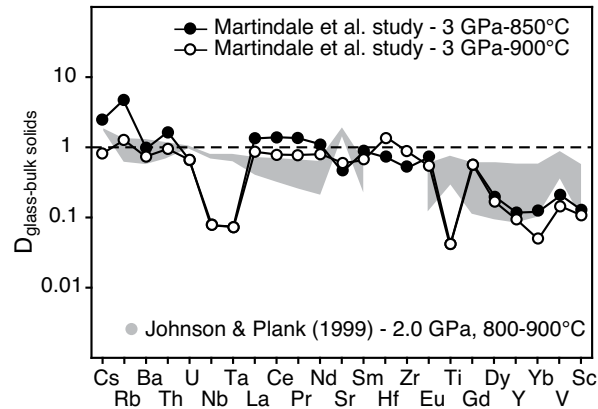


Figure IV-20. Comparaison du partage des éléments traces entre le fluide produit et le solide de départ (= inverse du coefficient de partage D) pour les expériences de Johnson et Plank, (1999) et de Martindale et al. (2013). Les LREE sont incompatibles pour l'expérience réalisée à 3 GPa et 850°C sur un échantillon volcanoclastique, et elles sont compatibles dans l'expérience à 2 GPa et 900°C sur une argile authigène. Figure modifiée d'après celle de Martindale et al. (2013).

IV.4.2.c. Modélisations

La figure IV-21 montre les résultats des mélanges solide-fluide obtenus en appliquant les coefficients de partage comme expliqué précédemment.

Les courbes passent toutes dans le champ des laves. La courbure est un peu accentuée par l'augmentation du rapport Ce/Nd dû à la fusion partielle, ce qui permet de mieux expliquer les compositions isotopiques des laves.

Il est possible, dans ce cas, de déterminer les proportions de sédiments incorporés à la source des laves en tenant compte du comportement des LREE dans un fluide issu d'un produit de fusion partielle. Les quantités de sédiments nécessaires pour expliquer les compositions isotopiques sont : entre 1.5% et 7% pour les sédiments biosiliceux, entre 1% et 4% pour les sédiments volcanoclastiques, et entre 2 et 5.5% pour le PAWMS. Nous ne considérons pas la participation des fluides aqueux issus de la déshydratation du slab, parce que le Ce et le Nd ne sont pas particulièrement mobiles dans ces fluides d'après les rapports LILE/REE élevés dans les fluides aqueux issus du slab (Brenan et al., 1995a; Brenan et al., 1995b; Keppler, 1996; Elliott et al., 1997).

La modélisation solide-fluide ne permet pas de déterminer quel matériel enrichi est à l'origine des laves. Pour avancer dans l'interprétation, nous allons coupler nos résultats isotopiques avec les anomalies en Ce.

IV.4.3. Couplage des données isotopiques avec l'anomalie en Ce : modélisation des anomalies

Dans le cas des Mariannes les échantillons sont frais, non altérés et les anomalies négatives en Ce doivent refléter la source des laves (Hole et al., 1984; Woodhead, 1989b; Elliott et al., 1997). Les laves ayant les plus faibles rapport Ba/La sont celles où l'anomalie en Ce est la plus négative et avec des enrichissements en LREE les plus importants. Un fort rapport Ba/La est attribué aux fluides basaltiques car cela corrèle avec de forts rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$, comme ceux des MORB, c'est pourquoi l'anomalie en Ce n'est pas attribuée aux fluides aqueux mais aux sédiments (Elliott et al., 1997). La co-variation entre Ce/Ce* et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (*figure IV-15-C*) autorise aussi à penser que l'anomalie en Ce provient de fluides issus des sédiments et non pas de fluides aqueux.

En considérant les modèles binaires présentés dans la partie précédente nous allons calculer les anomalies de Ce produites et les confronter aux valeurs mesurées.

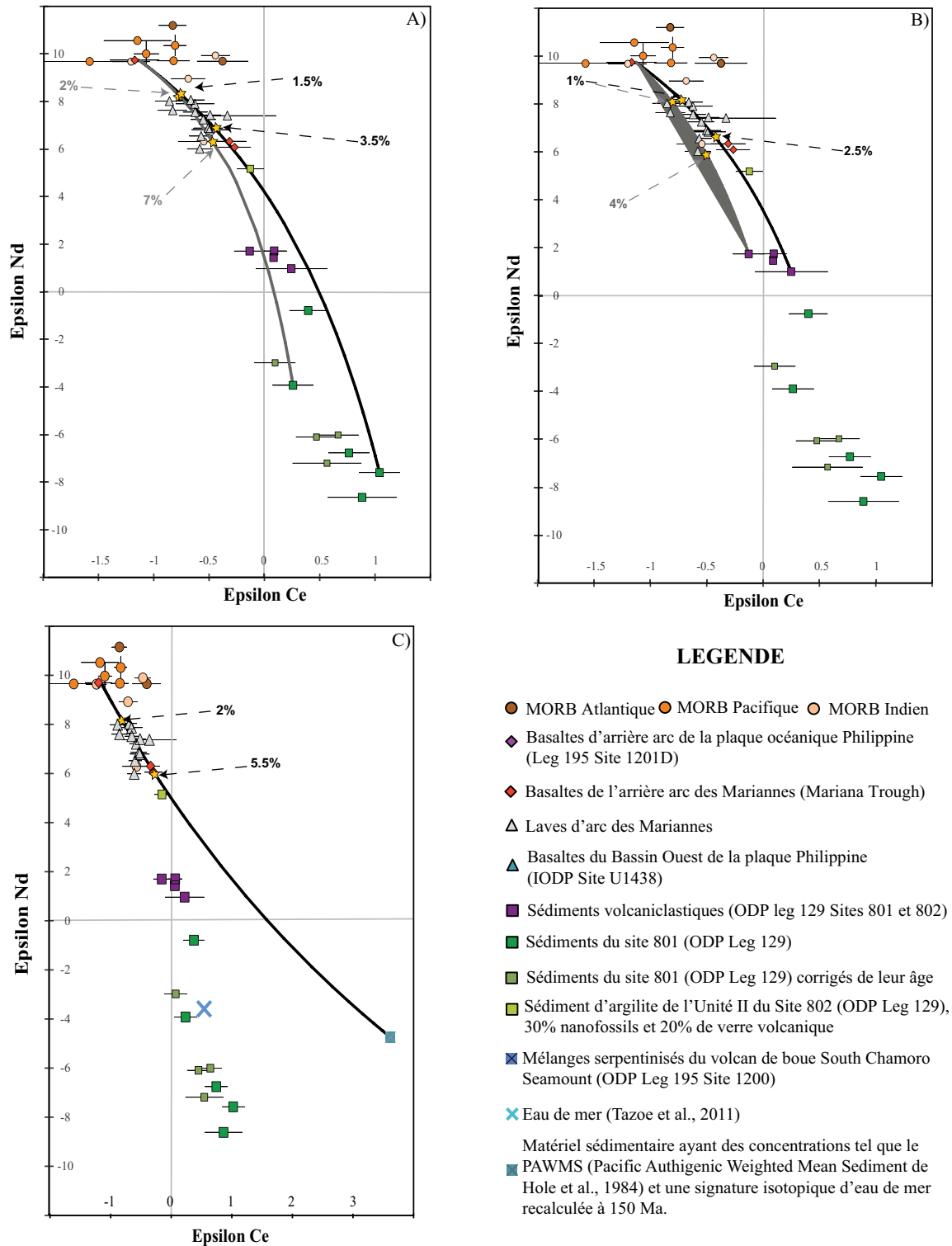


Figure IV-21: Courbes de mélanges binaires $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$ solide-fluide en prenant différents pôles enrichis. Le pôle appauvri des mélanges est le même pour les trois diagrammes. Il correspond au MTB D68 pour les rapports isotopiques du Ce et Nd et au DMM pour les concentrations (Salters et Stracke, 2004). A) Les pôles enrichis sont les produits de fusion partielle des sédiments biosiliceux d'après les coefficients de partage de Johnson et Plank, (1999). B) Les pôles enrichis sont les produits de fusion partielle des turbidites volcanoclastiques d'après les coefficients de partage de Martindale et al., (2013). C) Le pôle enrichi est le produit de fusion du PAWMS (avec une composition isotopique d'eau de mer recalculée à 150Ma) avec les coefficients de partage de Johnson et Plank, (1999).

IV.4.3.a. Modélisation de l'anomalie en Ce

Dans la *figure IV-22* sont présentées les anomalies en Ce modélisées pour chaque courbe de mélange de la *figure IV-21*. Les étoiles correspondent aux valeurs de Ce/Ce^* pour les proportions sédimentaires calculées à partir des modèles de mélange isotopique.

Un pôle enrichi formé de sédiments biosiliceux permet de reproduire l'anomalie négative en Ce observée dans les laves. Les turbidites volcanoclastiques sont caractérisées par des anomalies en Ce très faibles pour pouvoir être à l'origine de celle des laves. Le PAWMS a une anomalie très forte (sa valeur est faible et est de 0.16 en prenant en compte la fusion partielle). Ce pôle ne peut donc pas expliquer les anomalies observées dans les laves.

Une participation entre 1 et 7% de produit de fusion des sédiments biosiliceux du site 801 permet de reproduire les anomalies en Ce des laves. Les deux autres échantillons (801A-8R et 801A-12R) ont des anomalies initiales trop basses et trop hautes respectivement (0.57 et 0.96) pour pouvoir être à l'origine de celles des laves en tenant compte des proportions sédimentaires calculées à partir des modèles de mélange isotopique. Seuls certains sédiments biosiliceux peuvent expliquer la composition des laves et leurs anomalies en Ce

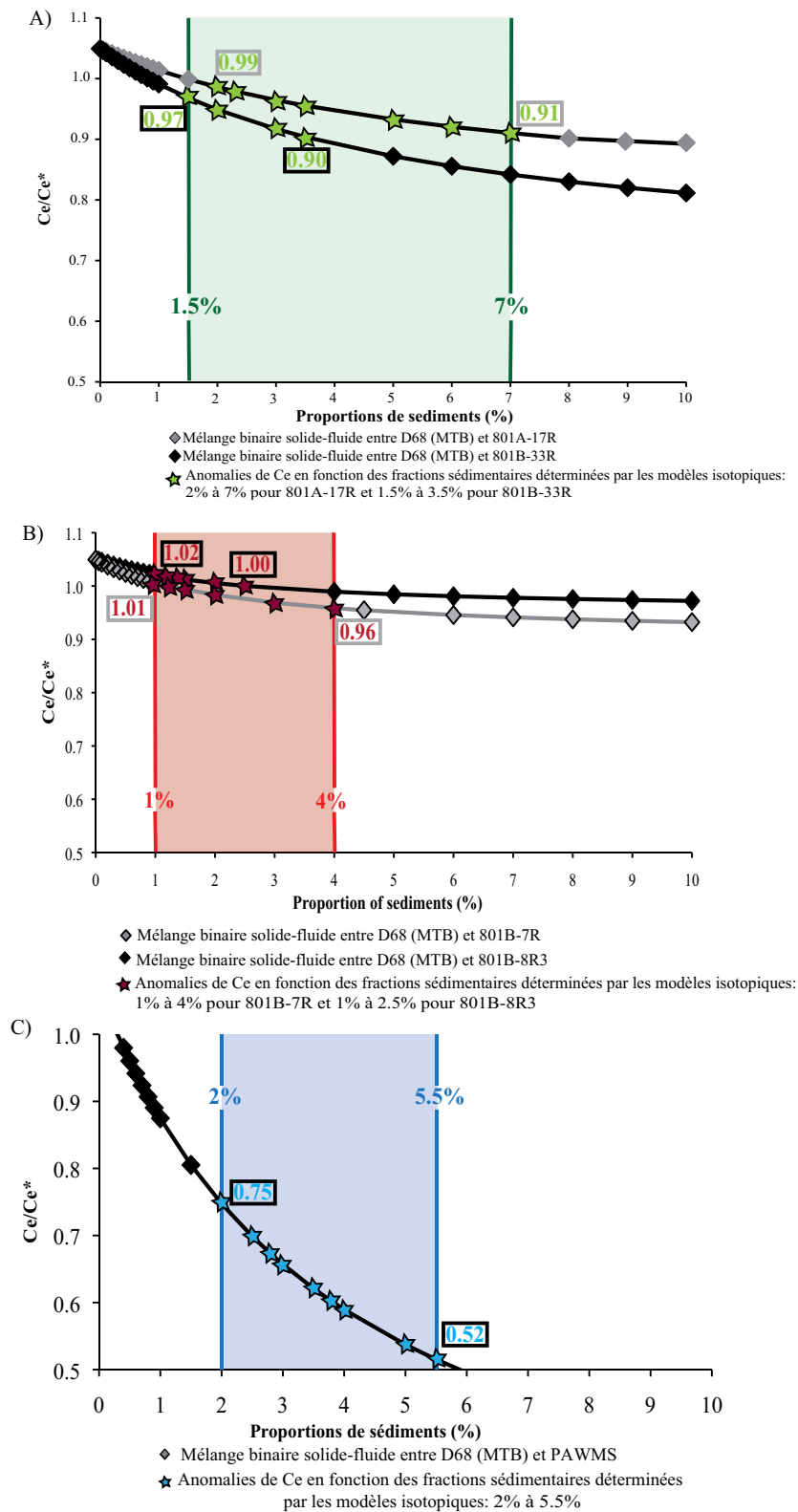


Figure IV-22 : Anomalies en Ce calculées en fonction des proportions sédimentaires déterminées par les modèles isotopiques présentés en Figure IV-20. Les zones colorées indiquent le champ des valeurs pour les anomalies en Ce calculées pour chaque modèle. Les cadres noirs et gris correspondent aux valeurs de Ce/Ce^* pour les proportions sédimentaires déterminées par chaque modèle (courbe noire ou grise dans le figure IV-20). A) Le modèle est basé sur le mélange isotopique ayant comme pôle enrichi les sédiments biosiliceux (Figure IV-20-A). B) Le modèle est basé sur le mélange isotopique ayant comme pôle enrichi les turbidites volcanoclastiques (Figure IV-20-B). C) Le modèle est basé sur le mélange isotopique ayant comme pôle enrichi le PAWMS (Figure IV-20-C).

Par rapport aux études antérieures ces proportions de sédiment semblent élevées. En effet dans Hole et al. (1984), la proportion de sédiments (PAWMS) nécessaire pour expliquer les anomalies en Ce est de l'ordre de 0.4%, sachant que ce résultat est basé uniquement sur les concentrations en LILE et HFSE pour des mélanges binaires solide-solide. Ici nous apportons la contrainte isotopique, ainsi qu'une meilleure connaissance des sédiments subductés aux Mariannes. Nous démontrons que le pôle PAWMS (tel que nous l'avons caractérisé) ne peut pas être le pôle enrichi à l'origine des anomalies en Ce des laves.

Pour expliquer les compositions isotopiques des laves de l'arc des Mariannes, Wade et al. (2005) proposent des modèles de mélange entre le manteau appauvri et la moyenne des sédiments des sites 800 et 801 qui donnent des proportions sédimentaires entre 1% et 4% en $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et entre 0.5 et 2% en $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$. Cependant le modèle isotopique $\epsilon_{\text{Hf}}-\epsilon_{\text{Nd}}$ ne peut pas expliquer les anomalies négatives en Hf des laves (Tollstrup et Gill, 2005; Wade et al., 2005). Afin de pouvoir modéliser les isotopes de l'Hf et du Nd ainsi que l'anomalie en Hf des laves de la province centrale des Mariannes, il est nécessaire d'invoquer la participation de zircon et rutile résiduel (Elliott et al., 1997; Wade et al., 2005). Moins de 2% d'un liquide formé à partir de 25% de fusion partielle des sédiments subductés (devenus des métasédiments), avec une petite quantité de zircon résiduel (0.0025%), permet d'augmenter de six fois le rapport Nd/Hf.

Le Ce est incompatible avec les zircons se formant dans des veines de fluide dans les conditions d'un faciès éclogitique (Rubatto et Hermann, 2003). Bien qu'il retienne plus le Ce que les autres LREE, l'effet peut être considéré comme négligeable car il n'est que très peu concentré en Ce (2ppm d'après Rubatto et Hermann, (2003)). Si du zircon résiduel est présent lors de la fusion partielle des métasédiments en conditions éclogitiques, il contrôle les fractionnements des HFSE mais pas particulièrement les LREE. Il en est de même pour le rutile, dont le coefficient de partage $D^{\text{mineral/melt}}$ du Ce (ainsi que des autres LREE) est <0.001 (Klemme et al., 2005). La présence de ces minéraux résiduels accessoires permet d'expliquer les signatures en HFSE et celle des LILE (Avanzinelli et al., 2012; Martindale et al., 2013) mais ne modifie pas les LREE, leur influence est limitée.

IV.5. Conclusion

Les études géochimiques précédentes appliquées aux laves des Mariannes ont mis en évidence la nécessité d'un apport en fluide issu de la fusion partielle des sédiments pour expliquer les REE et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, ainsi qu'en fluide aqueux pour expliquer les rapports isotopiques $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, et les fractionnements des éléments traces (Elliott et al., 1997).

Les modélisations de l'anomalie en Ce observées dans les laves de la province centrale des Mariannes permettent de contraindre la nature des sédiments à la source des laves, en suggérant la participation d'un composant biosiliceux.

Les modèles qui couplent anomalie en Ce avec $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ indiquent des proportions sédimentaires comprises entre 1.5% et 7%. Nous pouvons conclure que l'anomalie en Ce des laves est principalement contrôlée par l'apport de matériel sédimentaire, lui même caractérisé par une anomalie négative en Ce (comprise entre 0.75 et 0.9 pour les sédiments analysés ici).

SYNTHÈSE ET CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de développer les analyses isotopiques du Ce pour étudier le système ^{138}La - ^{138}Ce et son apport potentiel à une meilleure caractérisation de la participation de matériel sédimentaire dans la genèse du volcanisme en contexte de subduction. Nous avons choisi deux arcs intra-océanique ayant des contextes géodynamiques très différents : les Petites Antilles et les Mariannes. De très forts fractionnements La/Ce sont observés dans les milieux supergènes dus au comportement particulier du cérium, c'est à dire la présence de Ce^{4+} alors que les terres rares voisines sont présentes sous forme trivalente. Ce système isotopique reste très peu étudié par rapports aux systèmes de longue-vies comme Sm-Nd et Lu-Hf. Premièrement les variations isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont très faibles (demie vie très longue de 292.5 Ga et abondance de l'isotope père très petite de 0.09%) rendant son utilisation difficile. Enfin des mesures de haute précision sont difficiles de part les fortes variations des abondances des isotopes du cérium.

Ainsi dans un premier temps nous avons mis en place la mesure des isotopes du cérium par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Ceci a impliqué le développement d'un protocole chimique en 3 étapes permettant une parfaite purification du cérium. Ensuite nous avons développé un protocole de mesure permettant la mesure du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ avec une précision de l'ordre de 40 ppm. Des résultats sur des standards artificiels (AMES, JMC-304) et des standards de roche (BHVO-2, BCR2-2) sont présentés. Nos résultats à long-terme sur le standard AMES ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225731 \pm 17$, $n=145$) sont en parfait accord avec les valeurs de la littérature (Willbold, 2007). Puisque les rapports isotopiques sont couramment exprimés en unité epsilon, nous avons également mesuré deux chondrites (carbonée et à enstatite) et ainsi proposons un rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ de 0.0225654 pour la terre silicatée globale (Bulk Silicate Earth BSE).

La précision analytique obtenue sur TIMS au cours de ce travail nous permet d'étudier le système ^{138}La - ^{138}Ce dans des contextes relativement récents, comme les zones de subduction, et d'observer des variations isotopiques significatives. Part la suite, nous avons cherché à comprendre l'origine des anomalies en Ce des laves d'arc. Pour les Mariannes, l'origine de l'anomalie peut être attribuée aux sédiments subduits, ce n'est pas le cas aux Petites Antilles.

1. Comparaison des arcs

Les rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ obtenus sur les laves de la Martinique corrélaient avec ceux du Nd. L'analyse de 5 sédiments du site DSDP 144, en amont de la fosse des Petites Antilles, sur le plateau de Demerara, nous a permis de déterminer la composition isotopique en Ce de ces sédiments recyclés d'origine principalement terrigène. L'épaisseur et la courbure des laves de la Martinique dans un diagramme ϵ_{Nd} vs ϵ_{Ce} nous ont amenés à tester différents modèles de mélange. Notamment l'hypothèse d'un pôle enrichi de nature authigène et/ou biogène à la source des laves a été modélisée par mélange binaire. Ce modèle permet d'expliquer une partie des échantillons de la Martinique, cependant leurs compositions isotopiques en Ce et Nd reflètent principalement un mélange binaire entre le manteau appauvri et les sédiments du site 144. L'hétérogénéité des sédiments, combinée au fractionnement Ce/Nd lors des processus de fusion partielle du matériel sédimentaire permet d'expliquer les compositions isotopiques des laves. Néanmoins, les proportions atteignent 25%, ce qui est important en comparaison des proportions déterminées par l'étude d'autres systèmes isotopiques (Pb, Sr, Hf, Labanieh et al., 2010). La modélisation des anomalies en Ce, en tenant compte des proportions sédimentaires déterminées par les courbes de mélange $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$, ne permet pas de reproduire les valeurs des anomalies en Ce mesurées dans les laves. La participation de sédiments dans la genèse des laves ne peut expliquer à lui seul les variations en LREE dans les laves de la Martinique. Les terres rares doivent être fractionnées par des processus magmatiques, comme très certainement la cristallisation fractionnée.

Pour notre deuxième cas d'étude nous avons analysé 12 laves provenant de la province centrale des Mariannes, ainsi que 10 sédiments des sites ODP 801 et 802 forés en face de la fosse des Mariannes. Les compositions isotopiques en Ce et Nd des laves sont très homogènes. Les laves ont toutes des ϵ_{Ce} négatifs et des ϵ_{Nd} positifs, et sont très proches des compositions des MORB en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$. Plusieurs mélanges binaires ont été calculés en considérant différents pôles enrichis : 1) sédiments volcanoclastiques, 2) sédiments biosiliceux et 3) sédiments chimiques (authigène/biogène). Il n'a pas été possible de différencier la nature des sédiments participant à la source des laves uniquement par des mélanges binaires solide-solide ou solide-fluide. Malgré cela, nous avons pu déterminer que les sédiments impliqués dans la genèse des laves des Mariannes sont principalement des sédiments biosiliceux, grâce à

la modélisation des anomalies en Ce couplée aux modèles isotopiques de mélanges binaires solide-fluide. En effet, la modélisation des anomalies en Ce, par mélange à la source des laves, de 1.5% à 7% de fluides issus de la fusion partielle des sédiments biosiliceux du site 801 avec le coin manteau, permet de reproduire les anomalies en Ce des laves.

Les deux arcs intra-océaniques étudiés ici présentent des contextes géodynamiques contrastés. L'âge de la lithosphère plongeante varie du simple au double (95 Ma pour les Petites Antilles vs 170 Ma pour les Mariannes), les sédiments échantillonnés dans les domaines avant-arcs sont soit d'origine continentale soit d'origine océanique, l'épaisseur de la croûte de l'arc varie fortement et l'âge du volcanisme est aussi sensiblement différent (entre 24.8 Ma et aujourd'hui pour la Martinique et un volcanisme actuel aux Mariannes). Cependant, les conditions de pression et de température à l'aplomb des 2 arcs sont assez similaires et sont favorables à la fusion partielle des sédiments. Dans la *figure 1*, sont représentés dans un diagramme ϵ_{Nd} vs ϵ_{Ce} , tous les résultats obtenus sur les deux arcs ainsi que sur les différentes piles sédimentaires et les 11 MORB provenant des trois océans. Les résultats obtenus au cours de ce travail sur les deux arcs, les différentes piles sédimentaires et les MORB Atlantique, Pacifique et Indien sont reportés dans le diagramme ϵ_{Nd} vs ϵ_{Ce} (*figure 1*) et comparés aux deux seules études disponibles dans la littérature concernant les isotopes du Ce dans les laves d'arc (Tanaka et al., 1987; Shimizu et al., 1992), à savoir 13 échantillons des îles Salomon (Shortland Island et New Georgia) et 3 laves du Japon (volcan Fuji, île Oki et île Oshima). Les laves des îles Salomon, ont des compositions isotopiques en Ce plus radiogéniques que les laves des Mariannes et des Antilles (excepté un échantillon qui est beaucoup moins radiogénique). En $^{143}Nd/^{144}Nd$, ces laves ont des compositions radiogéniques et proches de celles des Mariannes. Il n'est pas possible d'expliquer les compositions isotopiques de ces laves par mélange binaire entre un manteau appauvri et un composant sédimentaire ou de croûte océanique ; la courbure de l'hyperbole de mélange nécessiterait un rapport Ce/Nd de la source trop élevé et/ou un pôle enrichi plus radiogénique que les sédiments que nous présentons ici.

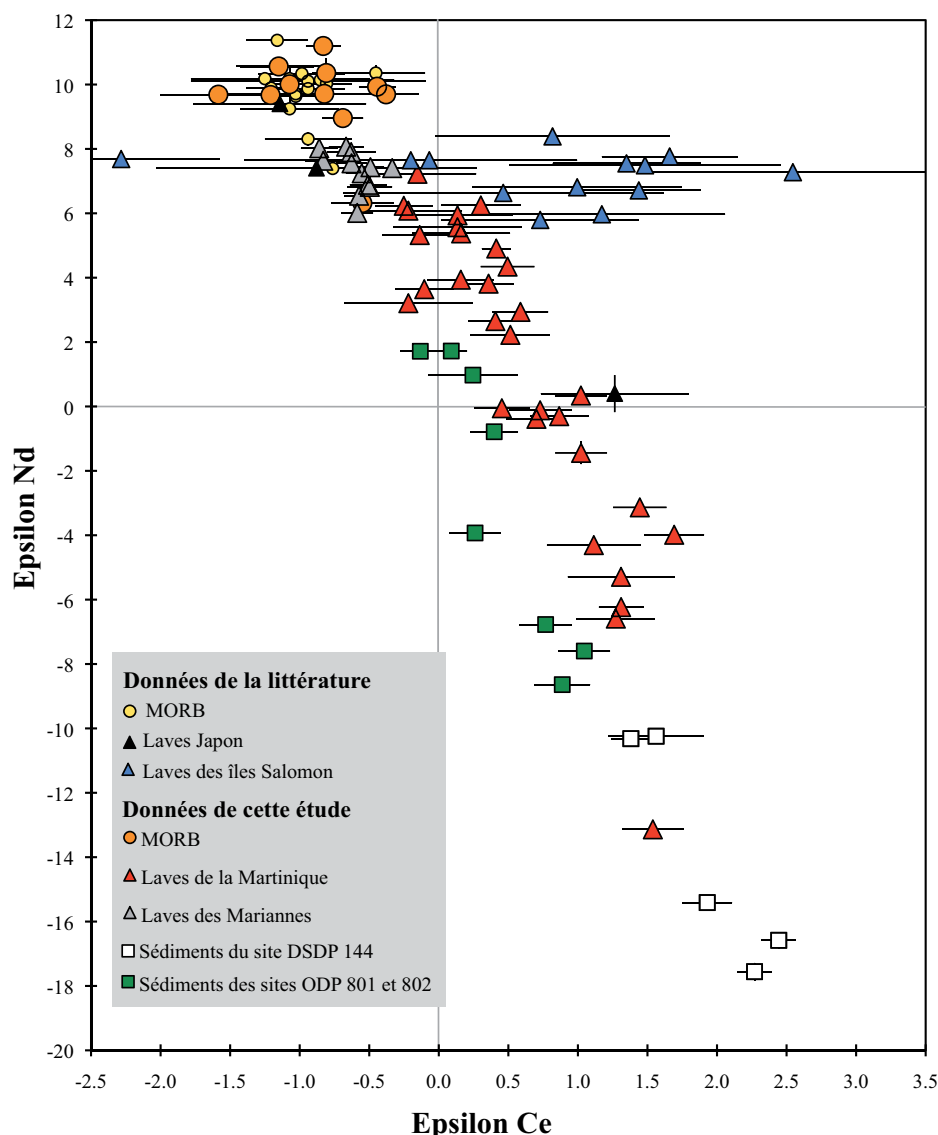


Figure 1 : Diagramme ϵ_{Nd} vs ϵ_{Ce} pour toutes les données obtenues au cours de ce travail sur des laves d'arc, des MORB et des sédiments ainsi que les données de la littérature en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$. Les échantillons des îles Solomon sont normalisés avec le standard JMC-304 mesuré au cours de l'étude de Shimizu et al. (1992) et de cette étude. Les échantillons de laves du Japon ainsi que les MORB quant à eux, sont normalisés avec le standard BCR-1 (Tanaka et al., 1987; Makishima et Masuda, 1994) et BCR-2 (cette étude).

Shimizu et al. (1992) suggèrent qu'il existe une source de ces laves ayant des ϵ_{Ce} et ϵ_{Nd} positifs et des anomalies négatives en Ce. Nos échantillons de laves provenant des Mariannes ont eux aussi une source ayant des anomalies négatives en Ce. Or, leurs compositions isotopiques en Ce ne sont pas les mêmes que celles des laves de Salomon puisque leurs ϵ_{Ce} sont négatifs. Le contexte de l'arc des îles Salomon est particulier puisqu'un fragment du plateau océanique Ontong-Java est présent sous l'arc, et le coin de manteau, « piégé » sous l'arc par le changement de régime tectonique, est de nature Indienne. De plus les isotopes du Hf-Nd-Sr et Pb excluent la participation d'une grande quantité de sédiments pélagiques

(authigène/biogène) à la source de ces laves (Schuth et al., 2009). Les trois échantillons de laves provenant des îles du Japon présentent des compositions isotopiques en Ce et Nd bien distinctes. Celui provenant de l'île Oshima se trouve dans le champ des MORB, l'échantillon du Mont Fuji est similaire aux laves des Mariannes tandis que celui de l'île Oki est plus radiogénique en Ce et moins radiogénique en Nd, similaire à certaines laves récentes de la Martinique. Ce gradient de compositions isotopiques entre l'est et l'ouest de la péninsule japonaise peut traduire des changements de conditions du slab (conditions P, T) et/ou de changements dans la nature des sédiments pouvant participer à la source des laves.

2. Discussion des pôles

Afin de discuter le rôle du recyclage, nous avons mesuré des échantillons sédimentaires provenant des piles des régions avant arc. Les résultats obtenus ont permis de modéliser le pôle enrichi le plus justement possible. Dans le cas des Petites Antilles, 5 échantillons ont été analysés et pour les Mariannes, 9 échantillons (4 volcanoclastiques et 5 biosiliceux). Au niveau du site DSDP 144, l'apport de matière terrigène domine en comparaison du site ODP 801. Cependant les rapports isotopiques en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ des sédiments du site 144 sont plus radiogéniques que ceux du site 801 (*figures 1 et 2*). Les rapports isotopiques recalculés à l'âge des sédiments indiquent que les sédiments du site 144 présentaient déjà des rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ plus radiogéniques que ceux du site 801 dès leur formation (*figure 2-B*). Les sédiments du site 144 sont dilués par les carbonates (Carpentier et al., 2009). Le site 801, quant à lui est très pauvre en carbonates (*figure 2-C*).

Ces diagrammes nous permettent de dire que la signature isotopique en Ce des sédiments est principalement contrôlée par leur teneur en carbonate. Le site 144 se trouve au dessus de la CCD (Compensation Carbonate Depth), d'où leur grande concentration en carbonates. D'après Archer, (1996), la dissolution des carbonates ne se fait que dans les premiers centimètres de la pile. Il est donc possible qu'une grande partie des carbonates du site 144 puissent être subduite. Les laves de Martinique ont des compositions radiogéniques en Ce en comparaison des Mariannes, ce qui peut s'expliquer par un composant plus radiogénique à la source des laves, comme par exemple les sédiments carbonatés.

Il convient aussi de noter que les sédiments du site 144 ont des compositions isotopiques à l'initial plus hétérogènes que celles du site 801. L'apport détritique provenant des cratons Sud Américain participe à cette hétérogénéité initiale.

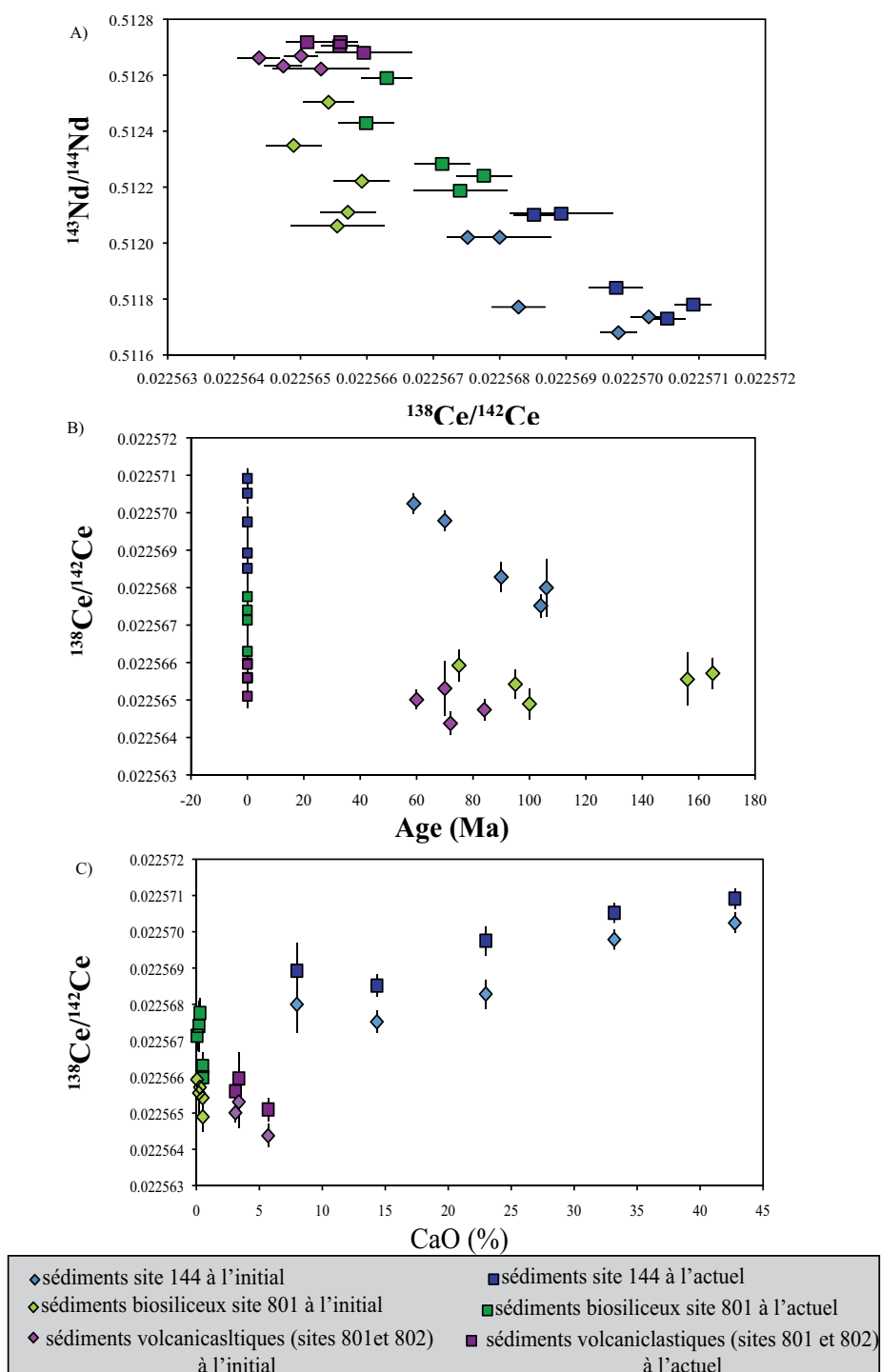


Figure 2.: A) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ dans les sédiments des DSDP site 144 et ODP sites 801 et 802. Les initiaux de chaque échantillon sont représentés par les losanges. B) $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ en fonction de l'âge (Ma) et C) $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ vs CaO pour les même échantillons qu'en A). L'échantillon 802A-43R (volcanoclastique) n'est pas représenté dans la figure C car nous n'avons pas de données en CaO pour cet échantillon.

Au cours de cette étude, le nombre d'échantillons sédimentaires analysés reste très faible même si nous avons sélectionnés les échantillons comme représentant la diversité lithologique des piles forées. Nos modèles conduisent à des proportions sédimentaires élevées pour expliquer les compositions isotopiques des laves de la Martinique. Une meilleure

connaissance de l'intégralité de la pile sédimentaire, permettrait d'affiner les modèles de mélange et de mieux comprendre cette diversité isotopique.

Au niveau du pôle appauvri, les MORB présentent une variabilité non négligeable en isotopes du Ce. La variabilité en ϵ_{Ce} des MORB est de $1.2\epsilon_{\text{Ce}}$, ce qui est significatif au regard de la précision analytique de 0.4ϵ que nous obtenons. Le manteau appauvri supérieur est hétérogène, il convient donc de déterminer le plus précisément possible le pôle appauvri local lorsque l'on souhaite modéliser les sources mis en jeux et les proportions de mélange à l'origine des laves d'arcs. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un échantillon du Mariana Trough ayant une signature type N-MORB lors de nos modélisations sur les laves des Mariannes. Cependant, un seul échantillon analysé ne nous permet pas d'affirmer que ce pôle appauvri soit représentatif de la totalité du coin de manteau sous l'arc des Mariannes.

3. Origine des anomalies en Ce

L'origine des anomalies en Ce des laves d'arc est un sujet qui reste controversé. Avec ce travail portant sur les isotopes du Ce, nous avons apporté quelques éléments de réponse. Les anomalies en Ce dans les laves des Mariannes peuvent être expliquées par la participation de sédiments biosiliceux comme ceux identifiés au site 801. Dans ce cas là l'anomalie en Ce est « transférée » aux laves par les fluides issus des sédiments subduits. Dans le cas des Antilles, l'origine des anomalies est plus complexe à déterminer. Notre étude suggère que leurs origines ne soient pas simplement expliquées par la contribution de matériel sédimentaire dans la genèse des laves mais d'autres processus tels que la cristallisation fractionnée pourrait également induire un fractionnement des terres rares entre elles.

L'identification précise des anomalies en Ce des roches nécessite des mesures multi-élémentaires de grande qualité. Pour certains échantillons nous avons pris les données de la littérature. Les mesures des REE des laves Mariannes et des sédiments seront faites ultérieurement, avant la publication des travaux, afin de confirmer les valeurs des anomalies en Ce.

Il reste une inconnue majeure : l'anomalie en Ce du coin de manteau à l'aplomb des arcs ? Le cérium est un élément complexe qui a la possibilité de changer de valence. Ainsi le manteau appauvri par les processus d'extraction puis enrichi par le recyclage lithosphérique se voit fortement modifier au cours du temps. Nous notons également que les spectres de REE

calculés pour les différents modèles de manteau appauvri conduisent à des anomalies en cérium très différentes (1.05 pour Salters et Stracke, 2004; 0.91 pour Workman et Hart, 2005; 1.01 pour Lyubetskaya et Korenaga, 2007).

4. Perspectives

La réévaluation des analyses isotopiques du Ce permet d'envisager son application dans plusieurs contextes géologiques. L'application sur des laves d'arc comme traceur des sources sédimentaires, comme nous l'avons démontré tout au long de ce travail, est prometteuse.

Pour mieux comprendre le comportement du Ce lors des différents processus magmatiques, et l'origine de l'anomalie dans les laves de la Martinique, une meilleure connaissance de la pile sédimentaire est à envisager. Ceci permettrait peut-être de cibler plus particulièrement une des unités sédimentaire à l'origine des anomalies en Ce. L'augmentation du nombre de données sur les laves de la Martinique n'apporteraient probablement pas de nouvelles informations, mais des analyses isotopiques en Ce sur des échantillons de la croûte de l'arc seraient intéressantes pour modéliser l'assimilation crustale et son rôle dans l'origine des anomalies en Ce. La séparation minérale et la mesure du rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ dans les différents minéraux des laves pourraient apporter des informations intéressantes concernant le comportement du Ce lors de la cristallisation fractionnée. Cela n'est possible que si le minéral est assez riche en Ce pour réaliser une analyse.

Ensuite, l'étude du Ce dans les autres arcs va amener des informations supplémentaires concernant les isotopes du Ce en fonction du contexte géodynamique, de l'épaisseur crustale de l'arc et de la quantité de sédiments subduits. Ainsi, il serait peut-être possible de faire ressortir des tendances globales entre les valeurs isotopiques et les composants impliqués dans la genèse des laves d'arcs, mais aussi sur l'origine des anomalies en Ce dans les laves d'arcs. Une zone de subduction comme Makran avec une épaisse croûte continentale et un fort apport sédimentaire en avant de l'arc serait intéressante à étudier en Ce, mais aussi Sumatra pour continuer dans la comparaison des arcs intraocéaniques.

L'étude des rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ dans les OIB et permettra de mieux connaître l'évolution des terres rares légères dans les réservoirs au cours du temps. Ce système présente un potentiel intéressant concernant l'histoire du recyclage à grande échelle dans le manteau, et

le traçage des participations sédimentaires à l'origine des OIB. L'étude des rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ dans les basaltes de source EM1 (Cough, Kergelen, Tristan da Cunha) serait intéressante puisque cette source est décrite comme provenant du recyclage d'une ancienne croûte océanique avec des sédiments authigènes (Weaver, 1991). Si les sédiments authigènes présentaient des fractionnements La/Ce à l'origine, alors le rapport $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ en serait affecté. Il est possible de s'attendre à des variations en $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ plus importantes que celles observées en contexte de subduction car le temps de résidence du matériel recyclé dans le manteau est plus grand.

L'application de cette systématique devrait être intéressante pour étudier les roches anciennes. En comparaison des systèmes tel que le Rb-Sr et U-Th-Pb, le La et le Ce sont peu susceptibles d'être affectés par les processus d'altérations et de mobilités des éléments lors d'épisodes métamorphiques car ils ont des comportements très similaires lors de ces processus.

Pour étudier le système ^{138}La - ^{138}Ce sur des roches anciennes il est nécessaire de corriger de la décroissance radioactive du ^{138}La . Pour cela, il faut mesurer le $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ des échantillons. Cela peut être fait par dilution isotopique, pour cela il faut préparer un spike de La. Il est aussi possible de le faire par mesures « multi-élémentaire » sur ICP-MS. Dans ce cas il n'y a pas besoin de spike. Il conviendrait de tester les deux méthodes pour déterminer laquelle apportera la meilleure précision analytique sur le rapport ^{138}La - ^{138}Ce .

Il reste des questions à élucider concernant le comportement du Ce dans les milieux oxydants. De plus, l'étude du comportement du Ce lors des mesures multi-élémentaires est importante pour pouvoir définir précisément les valeurs de l'anomalie en Ce dans les échantillons.

Enfin des questions persistent concernant le comportement du Ce et ses changements de valence. La publication récente de travaux expérimentaux couplés à une expertise XANES laisse entrevoir une meilleure compréhension de cet élément dans les années à venir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Alibo D. S. and Nozaki Y. (1999) Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 363–372.
- Alt J. C., Wayne. C. S. and Jackson M. C. (1993) Cycling of sulfur in subduction zones: The geochemistry of sulfur in the Mariana Island Arc and back-arc trough. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 477 – 494.
- Amakawa H., Ingri J., Masuda A. and Shimizu H. (1991) Isotopic composition of the Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the baltic and barents seas, and the gulf of Bothnia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 554–565.
- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements - Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.
- Archer D. E. (1996) An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep sea. *Glob. Biogeochem. Cycles* **10**, 159–174.
- Arculus R. J., Ishizuka O., Bogus K. A., Gurnis M., Hickey-Vargas R., Aljahdali M. H., Bandini-Maeder A. N., Barth A. P., Brandl P. A., Drab L., do Monte Guerra R., Hamada M., Jiang F., Kanayama K., Kender S., Kusano Y., Li H., Loudin L. C., Maffione M., Marsaglia K. M., McCarthy A., Meffre S., Morris A., Neuhaus M., Savov I. P., Sena C., Tepley III F. J., van der Land C., Yogodzinski G. M. and Zhang Z. (2015) A record of spontaneous subduction initiation in the Izu–Bonin–Mariana arc. *Nat. Geosci.*
- Arndt S., Brumsack H.-J. and Wirtz K. W. (2006) Cretaceous black shales as active bioreactors: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 408–425.
- Auzanneau E., Vielzeuf D. and Schmidt M. W. (2006) Experimental evidence of decompression melting during exhumation of subducted continental crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**, 125–148.
- Avanzinelli R., Prytulak J., Skora S., Heumann a., Koetsier G. and Elliott T. (2012) Combined 238U- 230Th and 235U- 231Pa constraints on the transport of slab-derived material beneath the Mariana Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* **92**, 308–328.

B

- Baker E. T., Embley R. W., Walker S. L., Resing J. A., Lupton J. E., Nakamura K., de Ronde C. E. J. and Massoth G. J. (2008) Hydrothermal activity and volcano distribution along the Mariana arc. *J. Geophys. Res.* **113**.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky a., Hein J., Kuhn T. and Usui a. (2014) Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* **381**, 1–9.
- Bellot N., Boyet M., Doucelance R., Pin C., Chauvel C. and Auclair D. (2015) Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Ben Othman D., White W. M. and Patchett J. (1989) The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* **94**, 1–21.
- Bezard R., Davidson J. P., Turner S., Macpherson C. G., Lindsay J. M. and Boyce A. J. (2014) Assimilation of sediments embedded in the oceanic arc crust: Myth or reality? *Earth Planet. Sci. Lett.* **395**, 51–60.
- Bezard R., Schaefer B. F., Turner S., Davidson J. P. and Selby D. (2015) Lower crustal assimilation in oceanic arcs: Insights from an osmium isotopic study of the Lesser Antilles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 330–344.

- Bezard R., Turner S., Davidson J. P., Macpherson C. G. and Lindsay J. M. (2015) Seeing through the Effects of Crustal Assimilation to Assess the Source Composition beneath the Southern Lesser Antilles Arc. *J. Petrol.* **56**, 815–844.
- Bindeman I. N. and Davis A. M. (2000) Trace element partitioning between plagioclase and melt: investigation of dopant influence on partition behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2863 – 2878.
- Bloomer S. H., Stern R. J. and Smoot N. C. (1989) Physical volcanology of the submarine Mariana and Volcano Arcs. *Bull. Volcanol.* **51**, 210–224.
- Bouvier A., Vervoort J. D. and Patchett P. J. (2008) The Lu – Hf and Sm – Nd isotopic composition of CHUR : Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *273*, 48–57.
- Bouvier A., Vervoort J. D. and Patchett P. J. (2008) The Lu – Hf and Sm – Nd isotopic composition of CHUR : Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57.
- Bouysse P. (1988) Opening of the Grenada back-arc Basin and evolution of the Caribbean plate during the Mesozoic and early Paleogene. *Tectonophysics* **149**, 121 – 143.
- Bouysse P., Andreieff P., Richard M., Baubron J. ., Mascle A., Maury R. C. and Westercamp D. (1985) *Aves swell and northern lesser Antilles Ridge: Rock-dredging results from arcante 3 cruise.*,
- Bouysse P. and Garrabé F. (1984) Evolution tectonique néogène des îles calcaires de l’archipel de la Guadeloupe. *C. r. Académie Sci.* **298 (17) (série I)**, 763–766.
- Bouysse P. and Westercamp D. (1988) Effet de la subduction de rides océaniques sur l’évolution d’un arc insulaire: l’exemple des Petites Antilles. *Géologie Fr.*
- Bouysse P., Westercamp D. and Andreieff P. (1990) The Lesser Antilles island arc. *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results* **110**, 29–44.
- Brenan J. M., Shaw H. F. and Ryerson F. J. (1995) Experimental evidence for the origin of lead enrichment in convergent-margin magmas. *Nature* **378**.
- Brenan J. M., Shaw H. F., Ryerson F. J. and Phinney D. L. (1995) Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3331 – 3350.
- Brown G. ., Holland J. ., Sigurdsson H., Tomblin J. . and Arculus R. . (1977) Geochemistry of the Lesser Antilles volcanic island arc. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 785–801.
- Burnham A. D. and Berry A. J. (2014) The effect of oxygen fugacity, melt composition, temperature and pressure on the oxidation state of cerium in silicate melts. *Chem. Geol.* **366**, 52–60.

C

- Carpentier M. (2007) Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles. Université Joseph Fourier.
- Carpentier M., Chauvel C. and Mattielli N. (2008) Pb–Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**, 199–211.
- Carpentier M., Chauvel C., Maury R. C. and Mattielli N. (2009) The “zircon effect” as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 86–99.

- Carr M. J., Feigenson M. D. and Bennett E. A. (1990) Incompatible element and isotopic evidence for tectonic control of source mixing and melt extraction along the Central American arc. *Contrib. Mineral. Petrol.* **105**, 369–380.
- Chauvel C. and Blichert-Toft J. (2001) A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **190**, 137–151.
- Chauvel C., Marini J.-C., Plank T. and Ludden J. N. (2009) Hf-Nd input flux in the Izu-Mariana subduction zone and recycling of subducted material in the mantle. *Geochem. Geophys. Geosystems* **10**, 1–23.
- Cotten J., Dez A. L., Bau M., Caroff M., Maury R. C., Dulski P., Fourcade S., Bohn M. and Brousse R. (1995) Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.* **119**, 115 – 138.

D

- D'Antonio M. and Kristensen M. B. (2005) Data report: electron microprobe investigation of primary minerals in basalts from the west philippine sea basin (ocean drilling program leg 195, site 1201). In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*.
- D'Antonio M. and Kristensen M. B. (2004) Serpentine and brucite of ultramafic clasts from the South Chamorro Seamount (Ocean Drilling Program Leg 195, Site 1200): inferences for the serpentinization of the Mariana forearc mantle. *Mineral. Mag.* **68**, 887–904.
- David K., Schiano P. and Allègre C. J. (2000) Assessment of Zr / Hf Fractionation in Oceanic Basalts During Petrogenetic Processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **178**, 2000.
- Davidson J. P. (1987) Crustal contamination versus subduction zone enrichment: Examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2185–2198.
- Davidson J. P. and Harmon R. S. (1989) Oxygen isotope constraints on the petrogenesis of volcanic arc magmas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **95**, 255–270.
- Deschamps P., Doucelance R., Ghaleb B. and Michelot J.-L. (2003) Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* **201**, 141–160.
- Dickin A. P. (1987) La-Ce dating of Lewisian granulites to constrain the ^{138}La B-decay half-life. *Nature* **325**, 337–338.
- Dickin a. P., Jones N. W., Thirlwall M. F. and Thompson R. N. (1987) A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Skye, Northwest Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **96**, 455–464.
- Dixon T. H. and Batiza R. (1979) Petrology and chemistry of recent lavas in the Northern Marianas: Implications for the origin of island arc basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **70**, 167–181.
- DuFrane S. A., Turner S., Dosseto A. and van Soest M. (2009) Reappraisal of fluid and sediment contributions to Lesser Antilles magmas. *Chem. Geol.* **265**, 272–278.
- Dunn T. and Sen C. (1994) Mineral/matrix partition coefficients for orthopyroxene, plagioclase, and olivine in basaltic to andesitic systems: A combined analytical and experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 717 – 733.
- Dupré B., Lambret B., Rousseau D. and Allègre C. J. (1981) Limitations on the scale of mantle heterogeneities under oceanic ridges. *Nature* **294**, 552–554.

E-F

- Eiler J. M., Schiano P., Kitchen N. and Stolper E. M. (2000) Oxygen-isotope evidence for recycled crust in the sources of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **403**, 530–534.
- Elliott T. (1997) Fractionation of U and Th during mantle melting : a reprise. *Chem. Geol.* **139**, 165–183.
- Elliott T., Plank T., Zindler A., White W. and Bourdon B. (1997) Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *J. Geophys. Res.* **102**, 14991–15019.
- Erbacher J., Mosher D. . and Malone M. . (2004) Leg 207 Preliminary Report. **207**.
- Escrig S., Capmas F., Dupre B. and Allegre C. J. (2004) Osmium isotopic constraints on the nature of the DUPAL anomaly from Indian mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **431**, 59–63.
- Ewart A., Bryan W. B. and GILL J. B. (1973) Mineralogy and Geochemistry of the Younger Volcanic Islands of Tonga, S.W. Pacific. *J. Petrol.* **14**, 429–465.
- Fryer P. (2002) Recent Studies of Serpentinite Occurrences in the Oceans: Mantle-Ocean Interactions in the Plate Tectonic Cycle. *Chem. Erde - Geochem.* **62**, 257 – 302.
- Fryer P., Ambos E. L. and Hussong D. M. (1985) Origin and emplacement of Mariana forearc seamounts. *Geology* **13**, 774–777.
- Fryer P. B. and Salisbury M. H. (2006) Shinohara, M., Salisbury, MH, and Richter, C.(Eds.). In *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific results* The Program.
- Fryer P., Gharib J., Ross K., Savov I. and Mottl M. J. (2006) Variability in serpentinite mudflow mechanisms and sources: ODP drilling results on Mariana forearc seamounts. *Geochem. Geophys. Geosystems* **7**, n/a–n/a.
- Fryer P., Mottl M., Johnson L., Haggerty J., Phipps S. and Maekawa H. (1995) Serpentine Bodies in the Forearcs of Western Pacific Convergent Margins: Origin and Associated fluids.
- Fryer P., Pearce J. A., Stokking L. B. and others (1992) 36. A synthesis of Leg 125 drilling of serpentinite seamounts on the Mariana and Izu–Bonin forearcs. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* pp. 593–614.

G-H

- Gale A., Dalton C. A. and Langmuir C. H. (2013) The mean composition of ocean ridge basalts. **14**, 489–518.
- Germa A., Quidelleur X., Labanieh S., Chauvel C. and Lahitte P. (2011) The volcanic evolution of Martinique Island: Insights from K-Ar dating into the Lesser Antilles arc migration since the Oligocene. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **208**, 122–135.
- Gill J. (1970) Geochemistry of Viti Levu, Fiji, and its evolution as an island arc. *Contrib. Mineral. Petrol.* **27**, 179–203.
- Hamelin B. and Allègre C. J. (1985) Large-scale regional units in the depleted upper mantle revealed by an isotope study of the South-West Indian Ridge. *Nature* **315**.
- Hart S. R. (1984) A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature* **309**, 753–757.
- Hart S. R. and Zindler A. (1989) Isotope fractionation laws: a test using calcium. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **89**, 287–301.

- Hayashi T., Tanimizu M. and Tanaka T. (2004) Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La–Ce and Sm–Nd isotope systematics. *Precambrian Res.* **135**, 345–357.
- Hayes D. E. (1972) *Initial reports of the Deep Sea drilling Project 14.*, U.S. Government Printing office, Washington.
- Hay W. W., Sloan J. L. and Wold C. N. (1988) Mass/age distribution and composition of sediments on the ocean floor and the global rate of sediment subduction. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **93**, 14933–14940.
- Hermann J. (2002) Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chem. Geol.* **192**, 289 – 306.
- Hermann J. and Rubatto D. (2009) Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones. *Chem. Geol.* **265**, 512–526.
- Hermann J. and Spandler C. J. (2007) Sediment Melts at Sub-arc Depths: an Experimental Study. *J. Petrol.* **49**, 717–740.
- Heuret A. (2005) Dynamique des zones de subduction: étude statistique globale et approche analogique. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc.
- Heuret A. and Lallemand S. (2005) Plate motions, slab dynamics and back-arc deformation. *Phys. Earth Planet. Inter.* **149**, 31 – 51.
- Hickey R. L. and Frey F. A. (1982) Geochemical characteristics of boninite series volcanics: implications for their source. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2099 – 2115.
- Hofmann A. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297–314.
- Hofmann A. W. and White W. M. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **57**, 421 – 436.
- Hole M., Saunders A., Marriner G. and Tarney J. (1984) Subduction of Pelagic Sediments - Implications for the Origin of Ce-Anomalous Basalts From the Mariana Islands. **141**, 453–472.
- Howell D. G. and Murray R. W. (1986) A Budget for Continental Growth and Denudation. *Science* **233**, 446–449.
- von Huene R. and Scholl D. W. (1991) Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust. *Rev. Geophys.* **29**, 279.

I-J-K

- Ishikawa T. and Nakamura E. (1994) Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature* **370**, 205–208.
- Ishikawa T. and Tera F. (1999) Two isotopically distinct fluid components involved in the Mariana Arc: Evidence from Nb/B ratios and B, Sr, Nd, and Pb isotope systematics. *Geology* **27**, 83–86.
- Jakes P. and Gill J. (1970) Rare earth elements and the island arc tholeiitic series. *Earth Planet. Sci. Lett.* **9**, 17 – 28.
- Johnson M. C. and Plank T. (1999) Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochem. Geophys. Geosystems* **1**, 1.
- Jones C. E., Jenkyns H. C., Coe A. L. and Stephen H. P. (1994) Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3061 – 3074.

- Jordan T. H. (1975) The present-day motions of the Caribbean Plate. *J. Geophys. Res.* **80**, 4433–4439.
- Karig D. E. (1971) Origin and development of Marginal basins in the western Pacific. *J. Geophys. Res.* **76**, 343–357.
- Karl S. M., Wandless G. a and Karpoff a M. (1992) Sedimentological and geochemical characteristics of Leg 129 siliceous deposits. *Larson RL Lancelot Al Proc. ODP Sci. Results 129 Coll. Stn. TX Ocean Drill. Program* **129**, 31–79.
- Karpoff A. M. (1992) Cenozoic and mezozoic sediments from the Pigafetta basin, Leg 129, sites 800 and 801: Mineralogical and geochemical trends of the deposits overlying the oldest crust. *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results* **129**.
- Kay R. W., Sun S.-S. and Lee-Hu C.-N. (1978) Pb and Sr isotopes in volcanic rocks from the Aleutian Islands and Pribilof Islands, Alaska. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 263 – 273.
- Keppler H. (1996) Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature* **380**, 237–240.
- Klemme S., Prowtake S., Hametner K. and Günther D. (2005) Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2361–2371.

L

- Labanieh S. (2009) Géochimie de l'île de la Martinique aux Petites Antilles. Université Joseph Fourier.
- Labanieh S., Chauvel C., Germa A., Quidelleur X. and Lewin E. (2010) Isotopic hyperbolas constrain sources and processes under the Lesser Antilles arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 35–46.
- Labanieh S., Chauvel C. and Quidelleur X. (2012) Martinique : a Clear Case for Sediment Melting and Slab Dehydration as a Function of Distance to the Trench. **53**, 2441–2464.
- Lallemand S. (1999) *La subduction oceanique*. Overseas Publishers Association.,
- Lee S. G., Masuda a., Shimizu H. and Song Y. S. (2001) Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia: The significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian gneisses. *Geochem. J.* **35**, 175–187.
- Le Fèvre B. and Pin C. (2005) A straightforward separation scheme for concomitant Lu-Hf and Sm-Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Anal. Chim. Acta* **543**, 209–221.
- Lide D. R. (2009) *CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition (Internet version 2009)*. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL., David R.Lide.
- Lin P. N., Stern R. J., Morris J. and Bloomer S. H. (1990) Nd-and Sr-isotopic compositions of lavas from the northern Mariana and southern Volcano arcs: Implications for the origin of island arc melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **105**, 381–392.
- Lowrie W. and Alvarez W. (1981) One hundred million years of geomagnetic polarity history. *Geology* **9**, 392–397.
- Lyubetskaya T. and Korenaga J. (2007) Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *J. Geophys. Res.* **112**.

M-N

- Macdonald R., Hawkesworth C. J. and Heath E. (2000) The Lesser Antilles volcanic chain : a study in arc magmatism. *Earth-Sci. Rev.* **49**, 1–76.
- Makishima A. and Masuda A. (1994) Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chem. Geol.* **118**, 1–8.
- Makishima A. and Masuda A. (1994) Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chem. Geol.* **118**, 1–8.
- Makishima A. and Masuda A. (1993) Primordial Ce isotopic composition of the solar system. *Chem. Geol.* **106**, 197–205.
- Makishima A. and Nakamura E. (1991a) Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chem. Geol.* **94**, 1–11.
- Makishima A. and Nakamura E. (1991b) Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chem. Geol.* **94**, 1–11.
- Makishima A., Nakamura E., Akimoto S., Campbell I. H. and Hill R. I. (1993) New constraints on the ^{138}La β -decay constant based on a geochronological study of granites from the Yilgarn Block, Western Australia. *Chem. Geol.* **104**, 293–300.
- Makishima A., Shimizu H. and Masuda A. (1987) Precise Measurement of Cerium and Lanthanum isotope ratios. *Mass Spectrom.* **35**.
- Martindale M., Skora S., Pickles J., Elliott T., Blundy J. and Avanzinelli R. (2013) High pressure phase relations of subducted volcanoclastic sediments from the west pacific and their implications for the geochemistry of Mariana arc magmas. *Chem. Geol.* **342**, 94–109.
- Martinez F., Fryer P. and Becker N. (2000) Geophysical characteristics of the southern Mariana trough, 11°50'N-13°40'N. *J. Geophys. Res.* **105-B7**, 16591–16607.
- Masuda A., Shimizu H., Nakai S., Makishima A. and Lahti S. (1988) ^{138}La β -decay constant estimated from geochronological studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 316 – 322.
- McDonough W. . and Sun S. -s. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- McKenzie D. and O’Nions R. K. (1991) Partial Melt Distributions from Inversion of Rare Earth Element Concentrations. *J. Petrol.* **32**, 1021–1091.
- Meijer A. (1976) Pb and Sr isotopic data bearing on the origin of volcanic rocks from the Mariana island-arc system. *Geol. Soc. Am. Bull.* **87**, 1358–1369.
- Meijer A. and Reagan M. (1983) Origin of K₂O-SiO₂ trends in volcanoes of the Mariana arc. *Geology* **11**, 67–71.
- Meijer A. and Reagan M. (1981) Petrology and geochemistry of the island of Sarigan in the Mariana Arc; calc-alkaline volcanism in an oceanic setting. *Contrib. Mineral. Petrol.* **77**, 337–354.
- Meschede M. and Frisch W. (1998) A plate-tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics* **296**, 269 – 291.
- Minster J. B. and Jordan T. H. (1978) Present-day plate motions. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **83**, 5331–5354.
- Moiroud M. (2014) Evolution of the oceanic deep circulation during the Cretaceous : insight from the neodymium isotopes. Université de Bourgogne.

- Moiroud M., Pucéat E., Donnadieu Y., Bayon G., Guiraud M., Voigt S., Deconinck J.-F. and Monna F. (2015) Evolution of neodymium isotopic signature of seawater during the Late Cretaceous: Implications for intermediate and deep circulation. *Gondwana Res.*, -.
- Moriguti T. and Nakamura E. (1998) Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **163**, 167 – 174.
- Morris J. D., Leeman W. P. and Tera F. (1990) The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B–Be systematics. *Nature* **334**, 31–36.
- Mottl M. J. (1992) 21. PORE WATERS FROM SERPENTINITE SEAMOUNTS IN THE MARIANA AND IZU-BONIN FOREARCS, LEG 125: EVIDENCE FOR VOLATILES FROM THE SUBDUCTING SLAB1. *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results* **125**. Available at: http://www-odp.tamu.edu/Publications/125_SR/VOLUME/CHAPTERS/sr125_21.pdf [Accessed August 31, 2015].
- Mottl M. J., Komor S. C., Fryer P. and Moyer C. L. (2003) Deep-slab fluids fuel extremophilic *Archaea* on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195: DEEP-SLAB FLUIDS. *Geochem. Geophys. Geosystems* **4**, n/a–n/a.
- Nichols G. T., Wyllie P. J. and Stern C. R. (1994) Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. *Nature* **371**, 785–788.

P

- Pabst S., Zack T., Savov I. P., Ludwig T., Rost D., Tonarini S. and Vicenzi E. P. (2012) The fate of subducted oceanic slabs in the shallow mantle: Insights from boron isotopes and light element composition of metasomatized blueschists from the Mariana forearc. *Lithos* **132-133**, 162–179.
- Peacock S. M. (1996) Thermal and Petrologic Structure of Subduction Zones. In *Subduction Top to Bottom* American Geophysical Union. pp. 119–133. Available at: <http://dx.doi.org/10.1029/GM096p0119>.
- Pearce J. a., Kempton P. D., Nowell G. M. and Noble S. R. (1999) Hf-Nd Element and Isotope Perspective on the Nature and Provenance of Mantle and Subduction Components in Western Pacific Arc-Basin Systems. **40**, 1579–1611.
- Pearce J. a., Stern R. J., Bloomer S. H. and Fryer P. (2005) Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction components. *Geochem. Geophys. Geosystems* **6**.
- Picard S., Lécuyer C., Barrat J. A., Garcia J. P., Dromart G. and Sheppard S. M. F. (2002) Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chem. Geol.* **186**, 1–16.
- Pindell J. and Barrett S. (1990) Geological evolution of the Caribbean region: a plate tectonic perspective. In *The Caribbean Region The Geology of North America*. Dengo, G and Case, J.E.
- Pinet B., Lajat D., Le Quellec P. and Bouysse P. (1985) Structure of Aves Ridge and Grenada Basin from multichannel seismic data. In *Géodynamique des Caraïbes*, Paris E. Technip.
- Plank T. (2014) The Chemical Composition of Subducting Sediments. In *Treatise on Geochemistry* Elsevier. pp. 607–629. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080959757003193> [Accessed September 13, 2015].
- Plank T. (2014) The chemical composition of subducting sediments. *Treatise Geochem. 2nd Ed.* Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00319-3>.
- Plank T. and Langmuir C. H. (1998a) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* **145**, 325–394.

Plank T. and Langmuir C. H. (1998b) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle.

Plank T. and Langmuir C. H. (1993) Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones. *Nature* **362**, 739–743.

R-S

Ritzwoller M. H., Shapiro N. M. and Zhong S.-J. (2004) Cooling history of the Pacific lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **226**, 69–84.

Rollinson H. (1993) *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. longman group.,

Rubatto D. and Hermann J. (2003) Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps): implications for Zr and Hf budget in subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2173–2187.

Rudnick R. L. and Gao S. (2004) Composition of the continental crust. *Treatise Geochem.* **1**.

Salimullah A. R. . (1992) VOLCANICLASTIC FACIES AND SEQUENCES, LEG 129. *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results* **129**.

Salisbury M. H., Shinohara M., Suetsugu D., Arisaka M., Diekmann B., Januszczak N. and Savov I. P. (2006) Leg 195 synthesis: Site 1201—a geological and geophysical section in the West Philippine Basin from the 660-km discontinuity to the mudline. In *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Reports* p. 27. Available at: http://www-odp.tamu.edu/publications/195_SR/synth2/synth2_.htm [Accessed May 7, 2015].

Salters V. J. M. and Stracke S. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochem. Geophys. Geosystems* **5**.

Sato J. and Hirose T. (1981) Half-Life of ¹³⁸La. *Radiochem. Radioanal. Lett.*

Savov I. P., Guggino S., Ryan J. G., Fryer P. and Mottl M. J. (2003) *Geochemistry of serpentinite muds and metamorphic rocks from the Mariana Forearc, ODP sites 1200 and 778-779, south chamorro and conical seamounts.*,

Savov I. P., Hickey-Vargas R., D’Antonio M., Ryan J. G. and Spadea P. (2006) Petrology and Geochemistry of West Philippine Basin basalts and early Palau-Kyushu arc volcanic clasts from ODP Leg 195, Site 1201D: Implications for the early history of the Izu-Bonin-Mariana arc. *J. Petrol.* **47**, 277–299.

Savov I. P., Ryan J. G., D’Antonio M. and Fryer P. (2007) Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana fore arc. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **112**.

Savov I. P., Ryan J. G., D’Antonio M., Kelley K. and Mattie P. (2005) Geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones. *Geochem. Geophys. Geosystems* **6**, 1–24.

Schiano P., Birck J. and Alegre C. J. (1997) Osmium-strontium-neodymium-lead isotopic covariations in mid-ocean ridge basalt glasses and the heterogeneity of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **150**, 363–379.

Schmidt M. W., Vielzeuf D. and Auzanneau E. (2004) Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228**, 65–84.

Schuth S., Munker C., König S., Qopoto C., Basi S., Garbe-Schonberg D. and Ballhaus C. (2009) Petrogenesis of Lavas along the Solomon Island Arc, SW Pacific: Coupling of Compositional Variations and Subduction Zone Geometry. *J. Petrol.* **50**, 781–811.

- Seno T., Stein S. and Gripp A. E. (1993) A model for the motion of the Philippine Sea Plate consistent with NUVEL-1 and geological data. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **98**, 17941–17948.
- Shimizu H., Lee S.-G., Masuda A. and Mamoru A. (1996) abundances in Precambrian Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE orthogneiss clasts from the Kamiyama conglomerate, central. *Geochem. J.* **30**, 57–69.
- Shimizu H., Nakai S., Tasaki S., Masuda A., Bridgwater D., Nutman A. and Baadsgaard H. (1988) Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amitsoq gneisses, West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **91**, 159–169.
- Shimizu H., Sawatari H. and Kawata Y. (1992) Nd isotope geochemistry on island arc volcanic rocks with negative Ce anomaly: existence of sources with concave REE patterns in the mantle beneath the Solomon. *Contrib. Mineral.*, 242–252.
- Shimizu H., Sawatari H., Kawata Y., Dunkley P. N. and Masuda A. (1992) Ce and Nd isotope geochemistry on island arc volcanic rocks with negative Ce anomaly: existence of sources with concave REE patterns in the mantle beneath the Solomon and Bonin island arcs. *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 242–252.
- Shimizu H., Tanaka T. and Masuda A. (1984) Meteoritic $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio and its evolution. *Nature*.
- Shimizu H., Umemoto N., Masuda A. and Appel P. W. (1990) Sources of iron-formations in the Archean Isua and Malene supracrustals, West Greenland: Evidence from La-Ce and Sm-Nd isotopic data and REE abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1147–1154.
- Sigmarsson O., Condomines M., Morris J. D. and Harmon R. S. (1990) Uranium and ^{10}Be enrichments by fluids in Andean arc magmas. *Lett. Nat.* **346**, 163–165.
- Smith H. J., Leeman W. P., Davidson J. and Spivack A. J. (1997) The B isotopic composition of arc lavas from Martinique, Lesser Antilles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **146**, 303–314.
- Smythe D. J. and Brenan J. M. (2015) Cerium Oxidation State in Silicate Melts: Combined $f\text{O}_2$, Temperature and Compositional Effects. *Geochim. Cosmochim. Acta*, -.
- Speed R. C. and Walker J. A. (1991) Oceanic crust of the Grenada Basin in the Southern Lesser Antilles Arc Platform. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **96**, 3835–3851.
- Speed R., Westbrook G., Mascle A., Biju B., Ladd J., Saunders J., Stein S., Schoonmaker S. and Moore J. (1984) Lesser Antilles Arc and adjacent terrains: Woods Hole, MA, Ocean Margin Drilling Program, Regional Atlas Series. *Mar. Sci. Int. Atlas* **10**.
- Stern R. J. (1979) On the origin of andesite in the northern Mariana island arc: Implications from Agrigan. *Contrib. Mineral. Petrol.* **68**, 207–219.
- Stern R. J. (2002) Subduction zones. *Rev. Geophys.* **40**. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2001RG000108> [Accessed August 3, 2015].
- Stern R. J., Fouch M. J. and Klemperer S. L. (2003) An overview of the Izu-Bonin-Mariana subduction factory. *Subduction Fact.*
- Stern R. J. and Ito E. (1983) TRACE-ELEMENT AND ISOTOPIC CONSTRAINTS ON THE SOURCE OF MAGMAS IN THE ACTIVE VOLCANO AND MARIANA ISLAND ARCS, WESTERN PACIFIC. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **18**, 461–482.
- Stern R. J., Morris J., Bloomer S. H. and Jr J. W. H. (1991) The source of the subduction component in convergent margin magmas: Trace element and radiogenic isotope evidence from Eocene boninites, Mariana forearc. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1467 – 1481.
- Syracuse E. M. and Abers G. A. (2006) Global compilation of variations in slab depth beneath arc volcanoes and implications: ARC VOLCANO SLAB DEPTH. *Geochem. Geophys. Geosystems* **7**, n/a–n/a.

Syracuse E. M., van Keken P. E. and Abers G. A. (2010) The global range of subduction zone thermal models. *Phys. Earth Planet. Inter.* **183**, 73–90.

T

Tanaka T. and Masuda A. (1982) The La-Ce geochronometer: a new dating method. *Nature* **300**, 515–518.

Tanaka T., Shimizu H., Kawata Y. and Masuda A. (1987) Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature* **327**, 113–117.

Tanimizu M. (2000) Geophysical determination of the ^{138}La B- decay constant. *Phys. Rev.* **62**, 140–143.

Tanimizu M., Hayashi T. and Tanaka T. (2004) Development of Ce Isotope Analysis for Cosmochemistry Using the Dynamic Multicollector Technique. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **52**, 177–181.

Tanimizu M. and Tanaka T. (2002) Coupled Ce–Nd isotope systematics and rare earth elements differentiation of the moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 4007–4014.

Tatsumi Y., Hamilton D. L. and Nesbitt R. W. (1986) Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **29**, 293 – 309.

Taylor B. and Martinez F. (2003) Back-arc basin basalt systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 481–497.

Taylor S. R. and McLennan S. M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.,

Tazoe H., Obata H. and Gamo T. (2011) Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosystems* **12**, 1–14.

Tazoe H., Obata H. and Gamo T. (2007) Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 616.

Thirlwall M. (2001) Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ratio determination by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 1121–1125.

Tollstrup D. L. and Gill J. B. (2005) Hafnium systematics of the Mariana arc: Evidence for sediment melt and residual phases. *Geology* **33**, 737–740.

Turner S., Hawkesworth C., van Calsteren P., Heath E., Macdonald R. and Black S. (1996) U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **142**, 191–207.

U-V

Uyeda S. and Kanamori H. (1979) Back-arc opening and the mode of subduction. *J. Geophys. Res.* **84**, 1049–1061.

Veizer J. and Jansen S. L. (1985) Basement and Sedimentary Recycling-2: Time Dimension to Global Tectonics. *J. Geol.* **93**, 625–643.

Vervoort J. D., Plank T. and Prytulak J. (2011) The Hf-Nd isotopic composition of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5903–5926.

Vroon P. Z., Bergen M. J. van, Klaver G. J. and White W. M. (1995) Strontium, neodymium, and lead isotopic and trace-element signatures of the East Indonesian sediments: provenance and implications for banda arc magma genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2573 – 2598.

W-X-Y

- Wade J. a., Plank T., Stern R. J., Tollstrup D. L., Gill J. B., O'Leary J. C., Eiler J. M., Moore R. B., Woodhead J. D., Trusdell F., Fischer T. P. and Hilton D. R. (2005) The May 2003 eruption of Anatahan volcano, Mariana Islands: Geochemical evolution of a silicic island-arc volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **146**, 139–170.
- Wakaki S. and Tanaka T. (2012) Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **323–324**, 45 – 54.
- Weaver B.L. (1991) The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace and isotopiques constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.* **104**, 381–397.
- Westbrook G. K. (1975) The structure of the crust and upper mantle in the region of Barbados and the Lesser Antilles. *R. Astron. Soc. Geophys. J.*, 201–242.
- Westbrook G., Mascle A., and Biju-Duval B., (1984) Geophysics and the structure of the Lesser Antilles Forearc. *Initial report of the Ocean Drilling Program*.
- Westercamp D., Andreieff P., Bouysse P., Cottez S. and Battistini R. (1989) Martinique.
- White W. M. and Dupré B. (1986) Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: Isotopic and trace element constraints. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **91**, 5927–5941.
- White W. M., Dupré B. and Vidal P. (1985) Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge-Demerara Plain region, Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1875 – 1886.
- White W. M. and Patchett J. (1984) Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust-mantle evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 167–185.
- Willbold M. (2007a) Determination of Ce isotopes by TIMS and MC-ICPMS and initiation of a new, homogeneous Ce isotopic reference material. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 1364.
- Willbold M. (2007b) Determination of Ce isotopes by TIMS and MC-ICPMS and initiation of a new , homogeneous Ce isotopic reference materialw. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1364–1372.
- Woodhead J. D. (1989a) Geochemistry of the Mariana arc (western Pacific): Source composition and processes. *Chem. Geol.* **76**, 1–24.
- Woodhead J. D. (1989b) Geochemistry of the Mariana arc (western Pacific): Source composition and processes. *Chem. Geol.* **76**, 1–24.
- Woodhead J. D. (1988) The origin of geochemical variations in Mariana lavas: a general model for petrogenesis in intra-oceanic island arcs? *J. Petrol.* **29**, 805–830.
- Woodhead J. D. and Fraser D. G. (1985) Pb, Sr and 10Be isotopic studies of volcanic rocks from the Northern Mariana Islands. Implications for magma genesis and crustal recycling in the Western Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1925 – 1930.
- Woodhead J. D., Harmon R. S. and Fraser D. G. (1987) O, S, Sr, and Pb isotope variations in volcanic rocks from the Northern Mariana Islands: implications for crustal recycling in intra-oceanic arcs. *Earth Planet. Sci. Lett.* **83**, 39 – 52.
- Workman R. K. and Hart S. R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* **231**, 53–72.
- Xiao Y. K., Liu W. G. and Zhou Y. M. (1994) Precise measurement of the isotopic composition of cerium and its atomic weight. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **136**, 181 – 189.

- Yamazaki T., Seama N., Okino K., Kitada K., Joshima M., Oda H. and Naka J. (2003) Spreading process of the northern Mariana Trough: Rifting-spreading transition at 22°N: MARIANA TROUGH SPREADING. *Geochem. Geophys. Geosystems* **4**, n/a–n/a.

<p>ANNEXE A Chapitre II</p>

ANNEXE B
Chapitre IV

Les données obtenues sur les échantillons du bassin des Mariannes et qui n'ont pas été inclus dans la discussion sont reportées ici. Il s'agit de basaltes du plancher océanique à l'ouest de l'arc des Mariannes des sites de forage U1438 et 1201D, des boues de serpentinite de l'avant arc des Mariannes (site 1200) ainsi que des boninites provenant de la ride Bonin et de l'île de Guam. Ces échantillons sont d'abord replacés dans leur contexte géodynamique puis les résultats géochimiques sont présentés. Les éléments majeurs, les traces et les rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ont été mesurés pour ces échantillons.

L'avant arc

Le bassin d'avant arc des Mariannes est une zone particulièrement intéressante pour étudier l'initiation de la subduction. La partie extérieure de l'avant arc (partie est proche de la fosse) est relativement fracturée en comparaison de la partie ouest plus interne (proche de l'arc) où la pente est assez douce. La profondeur du plancher océanique dans la partie ouest est de 3 à 4 km. On y trouve des dépôts de sédiments pélagiques, de turbidites volcanoclastiques et de cendres liées à l'activité volcanique de l'arc. La partie est de l'avant arc est bombée par l'entrée de la plaque océanique Pacifique en subduction, ce qui provoque des failles verticales. C'est une zone qui subit de fortes contraintes tectoniques reflétant d'une part, l'extension du bassin d'arrière arc qui bombe l'arc et l'avant arc, et d'autre part la convergence oblique de la plaque Pacifique. De plus, les collisions successives avec des volcans sous-marins et des plateaux océaniques ont aussi contribué aux mouvements extensifs verticaux de l'avant arc (Fryer et al., 1985, 1992).

Dans cette zone d'avant arc, tectoniquement active, on retrouve beaucoup de volcans sous-marins de boue de serpentinite (Figure 1). Les volcans de boue de serpentinite se forment à l'intersection de deux failles ou le long de horst bloc (Fryer, 2002). Dans tous les cas, leur présence est intimement liée aux failles permettant une remontée en diapirs de matériels serpentinisés (Fryer et al., 1995).

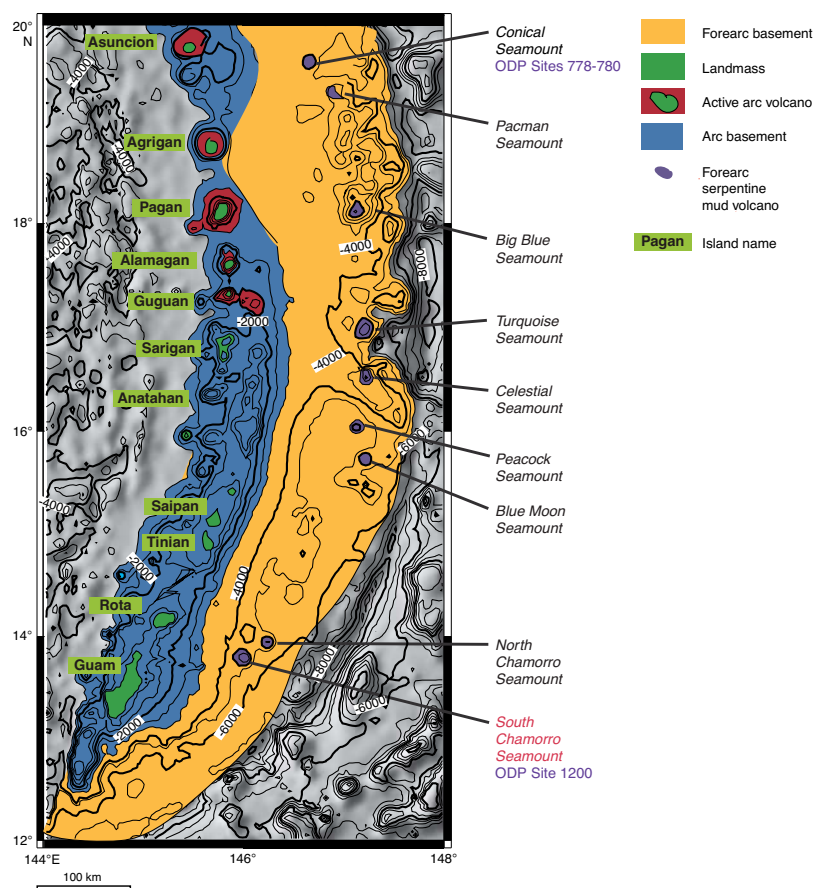


Figure 1: Carte de l'avant arc des Mariannes montrant les volcans de boue de serpentinite. Modifiées d'après Savov et al. (2003).

L'activité tectonique de l'avant arc permet la remontée de matériel mantellique sous-jacent hydraté par des fluides provenant de la plaque plongeante. La figure IV-2 propose une coupe schématique montrant la relation entre les volcans de boue et la structure de l'avant arc.

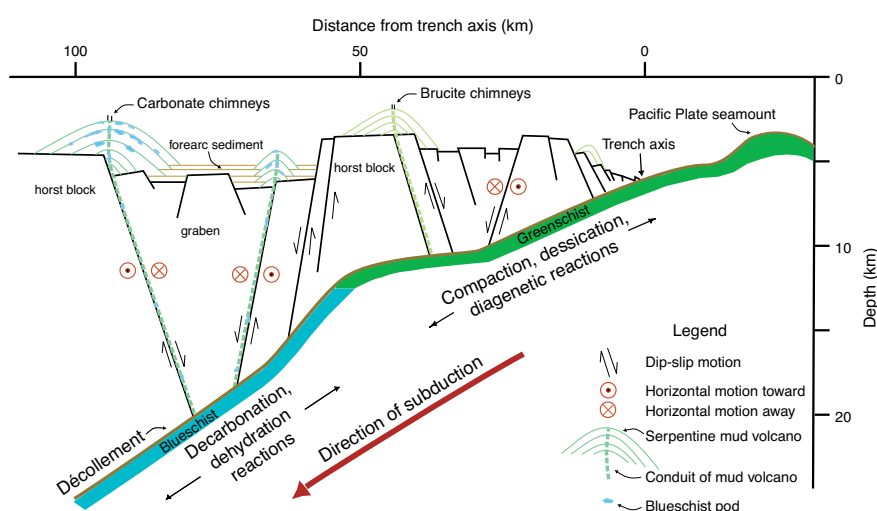


Figure 2: Coupe schématique de l'avant arc des Mariannes montrant les relations entre les volcans de boue serpentinisée et les fractures de la moitié est de l'avant arc. D'après Fryer et Salisbury, (2006).

Plusieurs campagnes d'explorations scientifiques, ODP Leg 125 et ODP Leg 195 (Ocean Drilling Program), ont été menées et ont permis de déterminer la nature de ces serpentinites et de récolter des échantillons provenant de ces volcans de boue (Fryer et al., 1992; Fryer et Salisbury, 2006). Les serpentinites de l'avant arc sont des échantillons qui permettent de comprendre les processus et les interactions qui ont lieu pendant l'initiation de la subduction.

Les échantillons récoltés lors des missions ODP Leg 125 et Leg 195 sont composés de clastes métamorphiques de péridotites ainsi que de clastes de metabasaltes (schiste) compris dans une boue serpentinisée. Le Leg 195 comprend des clastes ayant une suite plus variées de facies métamorphiques que le Leg 125. Dans cette étude, nous travaillerons uniquement sur des échantillons de boues serpentinisées provenant du Leg 195. C'est pourquoi la description qui suit sera principalement focalisée sur le Leg 195 et ses différents types d'échantillons : les clastes de péridotites et la matrice faite de boue serpentinisée.

Les différentes lithologies des clastes de roches sont des harzburgites (64%), des dunites (28%), des lherzolites (4%) ainsi que des schistes metabasiques (4%) (D'Antonio et Kristensen, 2004). Le taux de serpentinisation de ces clastes varie entre 40 et 100%. D'après cette même étude, la température de serpentinisation est limitée entre 200°C et 300°C étant donné l'absence de phases de haute température tel que l'antigorite et l'anthophyllite. Cela permet de déduire une profondeur de serpentinisation inférieure à 30km.

L'étude géochimique de (Savov et al., 2007), portant aussi sur les péridotites serpentinisées du Leg 195, permet de dire que les protolithes des échantillons récoltés sont des harzburgites mantelliques ayant subi jusqu'à 25% d'extraction avant d'interagir avec des fluides provenant de la plaque plongeante (Savov et al., 2007). Les concentrations dans les péridotites en éléments majeurs tels que Al_2O_3 , CaO et TiO_2 sont très faibles, ce qui indique un protolithe très appauvri. Les concentrations en REE sont jusqu'à 0.1 fois celles des chondrites. Le spectre des terres rares normalisées aux chondrites est en forme de U avec une anomalie positive en Eu (Savov et al., 2005, 2007). Les serpentinites présentent un enrichissement significatif en éléments mobiles dans les fluides (FME pour Fluide Mobil Element) tels que le B, Li, Cs, As et Sb. Ces éléments proviennent de fluides issus du « slab » car ils sont très peu concentrés dans le manteau appauvri. De plus l'étude de l'eau interstitielle dans ces péridotites serpentinisées montre des pH très élevés allant jusqu'à 12.6, un enrichissement en sulfate et en alcalins ainsi que des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD plus élevées que celles de l'eau de mer (Mottl, 1992; Mottl et al., 2003).

En dehors des clastes de péridotites la matrice restante est composée de boue serpentinisée et de clastes metabasiques avec plusieurs lithologies de schistes qui peuvent généralement être divisés en amphibole-(talc)-Chlorite-schiste, chlorite-epidote-schiste, et amphibole-chlorite-phengite-schiste (Pabst et al., 2012). Les clastes de schiste ont des tailles majoritairement comprises entre 1 et 5 mm (Savov et al., 2003; Pabst et al., 2012). D'après les études isotopiques en B et les analyses en traces de ces clastes faites par (Pabst et al., 2012), ces boues échantillonnent une partie de la croûte subductée et des fluides qui en sont libérés. Les conditions de pression et température de formation de ce type de roches sont : $P = 0.5-0.6$ GPa et $T = 150-250^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à des profondeurs de 16 à 21km (Pabst et al., 2012). Les serpentinites des volcans de boue sont produites par métasomatisme du manteau appauvri par des fluides provenant du slab. Des péridotites non serpentinisées sont aussi observées. Or, d'après les calculs de Savov et al. (2007), la quantité de fluide relâché par le slab, au fur et à mesure de son avancée dans le manteau, suffirait à serpentiner la totalité du manteau d'avant arc. Pour expliquer que la grande quantité de fluide puisse être « absorbée » par le manteau, il est nécessaire qu'il y ait un renouvellement du manteau. Une partie du manteau serpentinisé est entraîné en profondeur par le mouvement du slab plongeant, entraînant des mouvements de convection dans le coin mantellique. Le manteau d'avant arc serpentinisé est emporté en profondeur et pourrait être échantillonné par le volcanisme d'arc (Savov et al., 2007).

Les échantillons ont été obtenus par Ivan Savov de l'Université de Leeds. Pour cette thèse, quatre échantillons provenant du South Chamoro Seamount (Hole E, D et E) ont été analysés. Dans le *tableau 3* sont reportées les données de concentrations en majeurs et terres rares réalisées au Laboratoire Magmas et Volcans par ICP-AES et ICP-MS, respectivement.

Ces boues de serpentinite étant très peu concentrés en REE, entre 0.6 et 1.4 g de poudre d'échantillons ont été dissouts afin d'avoir une quantité de Ce optimale pour les mesures isotopiques. Les terres rares ont été mesurées sur des aliquotes de 2 et 4% de la dissolution totale et les analyses des majeurs ont été réalisées par Mhammed Benbakkar sur le reste de poudre de roche disponible.

Forage Section	Leg 195-1200A 9R-1	Leg 195-1200D 9H-1	Leg 195-1200E 2H-3	Leg 195-1200E 10H-2
Interval (cm)	63-65	64-66	34-36	127-129
Profondeur (mbsf)	71.03	28.64	9.44	55.17
Majeurs (wt%)				
SiO ₂		36.3	38.1	37.5
Al ₂ O ₃		0.76	1.30	1.12
Fe ₂ O ₃		7.09	7.10	7.10
MgO		38.6	37.4	37.9
CaO		0.49	1.05	0.78
Na ₂ O		0.52	0.16	0.62
K ₂ O		0.06	0.07	0.05
TiO ₂		0.05	0.13	0.12
MnO		0.11	0.11	0.11
P ₂ O ₅		0.04	0.05	0.05
H ₂ O+ (humidité externe)		0.17	0.11	0.19
H ₂ O- (humidité interstitielle)		14.9	13.8	14.3
Total %		99.1	99.4	99.9
Traces (ppm)				
Ba		44.1	51.6	38.2
Sr		14.1	21.1	19.1
Terres rares (ppm)				
La	0.48	0.42	1.21	1.27
Ce	0.91	0.82	2.47	2.55
Pr	0.12	0.12	0.33	0.37
Nd	0.53	0.54	1.38	1.59
Sm	0.12	0.12	0.31	0.39
Eu	0.03	0.04	0.09	0.11
Gd	0.12	0.15	0.31	0.42
Tb	0.02	0.03	0.05	0.06
Dy	0.11	0.15	0.28	0.39
Ho	0.02	0.03	0.05	0.07
Er	0.06	0.09	0.14	0.20
Tm	0.01	0.01	0.02	0.03
Yb	0.05	0.08	0.11	0.17
Lu	0.01	0.01	0.02	0.03
Ce/Ce*	0.88	0.88	0.93	0.89

Tableau 3. Eléments majeurs et terres rares des boues de serpentinite mesurées au LMV par ICP-AES et ICP-MS, respectivement. $Ce/Ce^* = Ce_N / ((La_N + Pr_N) / 2)$.

L'échantillon 1200A-9R n'a pu être analysé en majeurs car la totalité de l'échantillon avait été utilisé pour l'isotopie et les traces. D'autres données majeurs et REE sont disponibles dans la littérature pour ces échantillons (Savov et al., 2003) et sont en accord avec nos analyses. Les précisions d'analyses sont données en annexe de ce chapitre.

Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites sont présentés dans la *figure 3*. Les spectres sont enrichis en LREE avec une légère anomalie négative en Eu. Les deux échantillons du « Hole E » présentent des concentrations plus élevées que les deux autres (Hole A et D). Les rapports $[La/Yb]_N$ sont compris entre 3.6 et 7.5. Contrairement aux clastes de péridotites qui sont très pauvres en terres rares, les boues de serpentinite sont enrichies par un matériel provenant de la croûte océanique altérée (Savov et al., 2003).

?

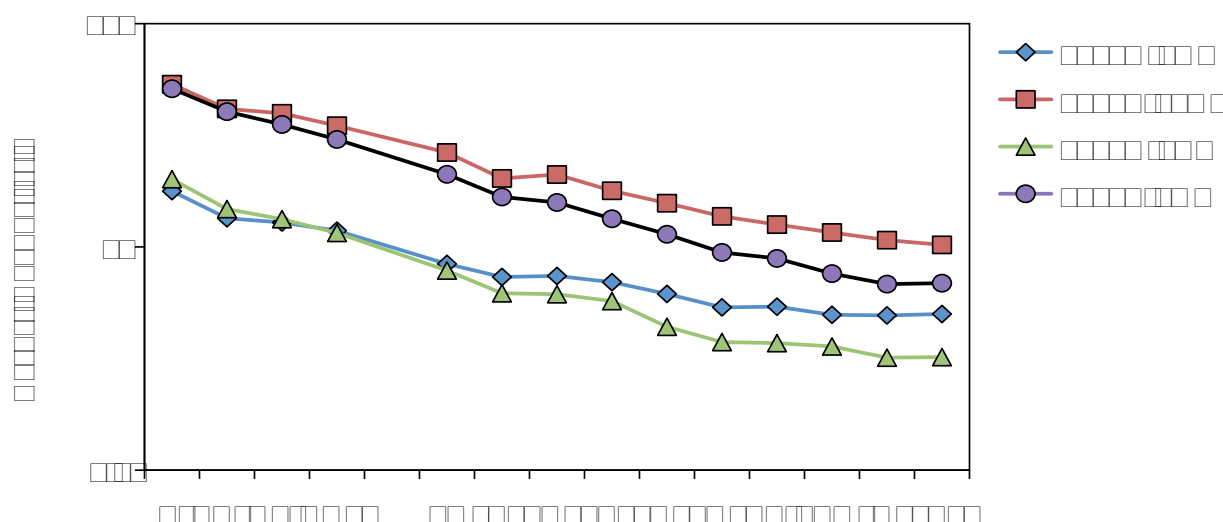


Figure 3.: Spectres des terres rares normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995) des quatre échantillons de boues de serpentinite.

Les quatre échantillons de boues de serpentinite présentent des valeurs quasi identiques en ϵ_{Ce} comprises entre 0.01 et 0.46. Leur composition isotopique en Nd est comprise entre -0.66 et 1.65 ϵ_{Nd} (Figure 4). Ces valeurs sont très similaires à celles des turbidites volcanoclastiques. Dans la figure IV-25-B on peut observer une corrélation entre la valeur isotopique en Ce et l'anomalie en Ce. Cela laisse supposer que l'anomalie est contrôlée par la source des boues de serpentinite.

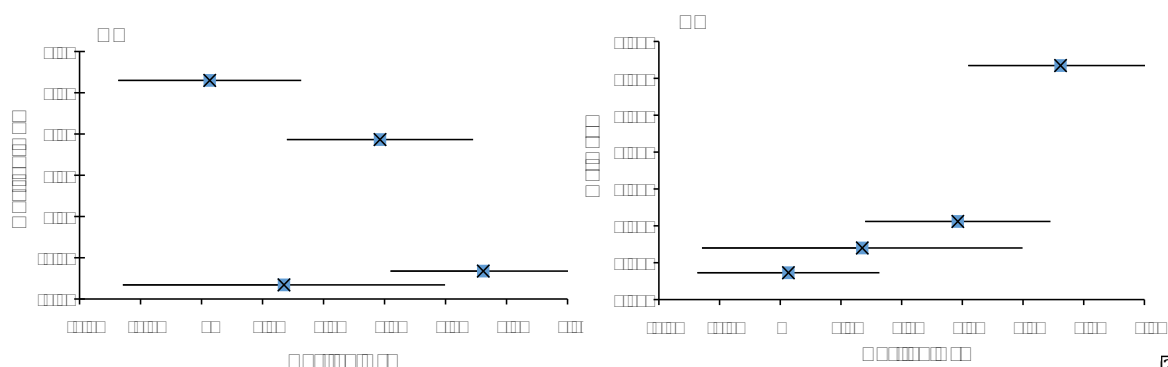


Figure 4.: A) ϵ_{Ce} vs ϵ_{Nd} des boues de serpentinite. B) ϵ_{Ce} vs Ce/Ce^* des boues de serpentinite.

Le plancher océanique des bassins à l'ouest du Pacifique

?

Trois basaltes proviennent du plancher océanique foré lors de la mission ODP Leg 195 au site 1201D (Salisbury et al., 2006). Le site de forage se trouve dans le bassin ouest Philippine, à environ 100km à l'ouest de la ride Palau-Kyushu qui sépare le bassin Philippine ouest et les bassins plus jeunes Parece Vela et Shikoku (Figure 5). Le plancher est daté à 49 Ma. Les basaltes étudiés font partie de la croûte océanique superficielle et ont des

?

???

2

compositions en éléments majeurs et traces intermédiaires entre celle des MORB et celle des basaltes tholéiitiques (D'Antonio et Kristensen, 2005). Le forage a permis d'échantillonner 510m de sédiments du Miocène à l'Eocène tardif, et 90m de basaltes du plancher. Les basaltes sont des laves en coussin dont la partie supérieure (~20m) s'est altérée au contact des sédiments (Savov et al., 2006) et a une perte au feu élevée (6.45% en moyenne). Les trois échantillons dont nous disposons ne font pas partie de la partie superficielle et ne sont donc pas altérés.

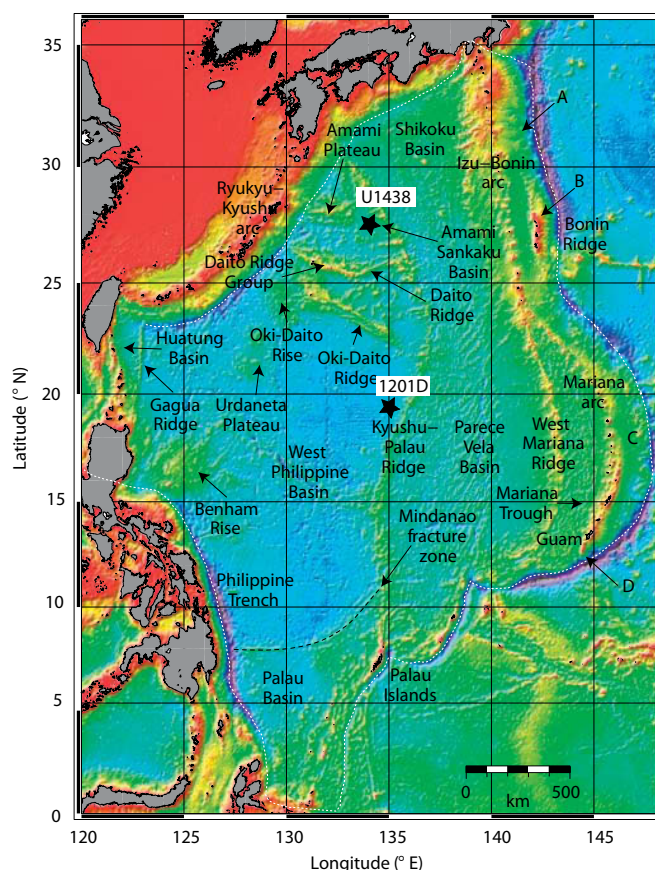


Figure 5: Localisation des sites ODP 1201D et U1438. Carte modifiée d'après Arculus et al. (2015)

D'après les analyses en isotopes du Sr-Nd-Pb et Hf, les basaltes du site 1201D tombent dans le champ de composition des MORB avec une signature isotopique similaire à celle des MORB Indiens. Cela signifie que le magmatisme de la plaque Philippine échantillonne un manteau Indien plutôt que Pacifique (Savov et al., 2006). Les éléments traces des échantillons 47R-3, 48R-3 et 55R-1 ont été analysés sur une aliquote de la dissolution totale utilisée pour les mesures isotopiques. Les concentrations sont en accord avec les données de la littérature (Savov et al., 2006) et sont reportées dans le *tableau 4*

Les spectres de REE sont présentés dans la *figure 6*. Les spectres sont appauvris en LREE et plats pour les REE moyennes et lourdes, comme ceux des spectres de N-MORB mais leurs concentrations en REE sont moins importantes que pour des MORB. Cela reflète que la source des ces basaltes est un manteau supérieur appauvri en éléments traces incompatibles. Les éléments majeurs ont aussi été analysés avec la poudre restante (*Tableau IV-3*). La perte au feu n'a pu être déterminée par manque de quantité d'échantillon. Les données en éléments majeurs pour ces échantillons sont cohérentes avec les autres échantillons provenant de la même section mais d'intervalles différents (Savov et al., 2006).

2

222

2

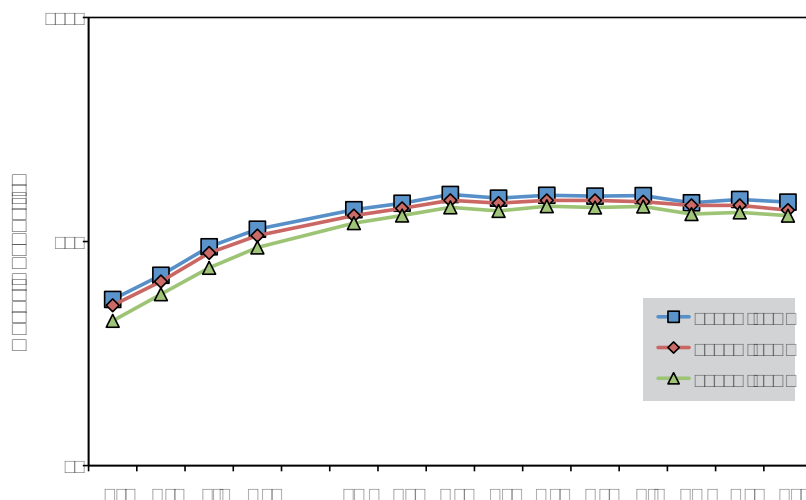


Figure 6: Spectres de terres rares pour les échantillons du Leg 195 site 1201D normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995)5).

ODP Site Core & Section Interval (cm) Majeurs (wt%)	1201D 47R-3 128-130	1201D 48R-3 79-81	1201D 55R-1 47-49
SiO ₂	47.8	49.0	49.3
Al ₂ O ₃	15.7	15.7	14.9
Fe ₂ O ₃	8.23	9.33	9.11
MgO	8.11	8.25	8.86
CaO	12.5	13.3	13.4
Na ₂ O	2.03	2.00	1.97
K ₂ O	0.29	0.15	0.15
TiO ₂	0.95	0.92	0.89
MnO	0.16	0.18	0.19
P ₂ O ₅	0.11	0.10	0.08
Total %	95.9	99.0	98.8
Traces (ppm)			
Ba	40.1	31.8	30.9
Sr	94.0	80.5	86.0
Terres rares (ppm)			
La	1.31	1.23	1.05
Ce	4.33	4.07	3.57
Pr	0.88	0.83	0.71
Nd	5.19	4.86	4.30
Sm	2.06	1.94	1.79
Eu	0.83	0.79	0.74
Gd	3.23	3.04	2.83
Tb	0.56	0.54	0.49
Dy	3.96	3.76	3.54
Ho	0.87	0.83	0.78
Er	2.57	2.41	2.29
Tm	0.37	0.36	0.33
Yb	2.48	2.33	2.17
Lu	0.37	0.34	0.32

Tableau 4: Eléments majeurs et terres rares des échantillons provenant du forage ODP Leg 195 site 1201D mesurés par ICP-AES et ICP-MS, respectivement.

Trois autres échantillons étudiés ici proviennent du bassin ouest Pacifique et ont été échantillonnés au cours de l'une des dernières expéditions ODP (exp 351 IODP Site U1438). Ils proviennent du plancher du bassin Amami Sankaku (Figure 5). La première publication de

2

222

cette expédition date du mois d'Aout 2015 (Arculus et al., 2015). Durant la mission, un forage à 4700m de profondeur a pu être fait, prélevant ainsi 1461m de sédiments et 150m de plancher. Les roches composant ce plancher sont des basaltes tholeiitiques ($\text{MgO} > 8\%$ et TiO_2 entre 0.6 et 1.1% ; (Arculus et al., 2015). Ces basaltes ont des compositions différentes des MORB. Les spectres de REE sont assez similaires en forme et en concentration à ceux du site 1201D (*figure 7*). Les observations et les données biostatigraphiques de la pile sédimentaire, on permis de dater ce plancher entre 51 et 64 Ma (Arculus et al., 2015). D'après les premiers résultats il est possible que ce plancher océanique se soit formé par des processus reliés à l'initiation de la subduction, plutôt que par des processus de décompression adiabatique, identiques à ceux des rides océaniques. Ils sont similaires aux FAB (pour « Fore-Arc Basalt ») de l'avant arc IBM.

Les données en majeurs et REE obtenus pour ces échantillons au cours de cette étude, sont présentées dans le *tableau 4* et la *figure 7*.

Les spectres de REE des basaltes du site U1438 sont appauvris en terres rares légères par rapport aux HREE et identiques à ceux du site 1201D en forme et en concentration. Ils sont issus d'un manteau supérieur appauvri en éléments incompatibles.

Les résultats des rapports isotopiques $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ représentés en notation ϵ , des basaltes des sites U1438, 1201D et du Mariana Trough sont présentés dans la *figure 8*.

Nous remarquons que les basaltes du site 1201D ont des compositions très homogènes en ϵ_{Nd} (10.04-10.10) et un échantillon est plus radiogénique que les autres en Ce (de -0.24 à -1.00 ϵ_{Ce}). Les valeurs isotopiques des basaltes du site U1438 sont comprises entre 6.73 et 8.41 ϵ_{Nd} et entre -0.68 et -1.14 ϵ_{Ce} . Les échantillons du site 1201D sont clairement inclus dans le champ des valeurs isotopiques déterminées pour les MORB, tandis que ceux du site U1438 sont plus proches des valeurs isotopiques des laves. Les corrections de l'âge des échantillons (55Ma pour U1438 et 45Ma pour 1201D) ne sont pas significatives étant donné les temps de demi-vie très grands de ces deux systèmes isotopiques.

2

Exp 351: IODP Site	U1438	U1438	U1438
Hole	E	E	E
Core & Section	77R	78R	79R
Majeurs (wt%)			
SiO ₂	48.1	47.7	43.8
Al ₂ O ₃	14.6	14.3	16.2
Fe ₂ O ₃	11.0	10.5	10.9
MgO	7.99	7.86	8.45
CaO	12.6	13.6	12.8
Na ₂ O	1.91	1.70	1.76
K ₂ O	0.05	0.06	0.06
TiO ₂	0.89	0.86	0.87
MnO	0.17	0.16	0.19
P ₂ O ₅	0.09	0.10	0.11
H ₂ O+ (humidité externe)	0.30	1.11	1.19
H ₂ O- (humidité interstitielle)	2.31	2.09	3.24
Total %	100.0	100.0	99.5
Traces (ppm)			
Ba	52.4	62.4	68.2
Sr	90.3	99.6	96.4
terres rares (ppm)			
La	1.28	1.10	1.25
Ce	4.24	3.67	4.10
Pr	0.84	0.73	0.82
Nd	4.96	4.29	4.75
Sm	1.99	1.72	1.91
Eu	0.82	0.74	0.80
Gd	3.15	2.77	3.03
Tb	0.56	0.49	0.55
Dy	4.02	3.45	3.98
Ho	0.88	0.76	0.89
Er	2.62	2.27	2.64
Tm	0.38	0.33	0.40
Yb	2.60	2.24	2.65
Lu	0.39	0.33	0.40

Tableau IV-4 :

Eléments majeurs et terres rares des échantillons provenant du forage réalisé par l'expédition IODP 351 site U1438 mesurés par ICP-AES et ICP-MS, respectivement.

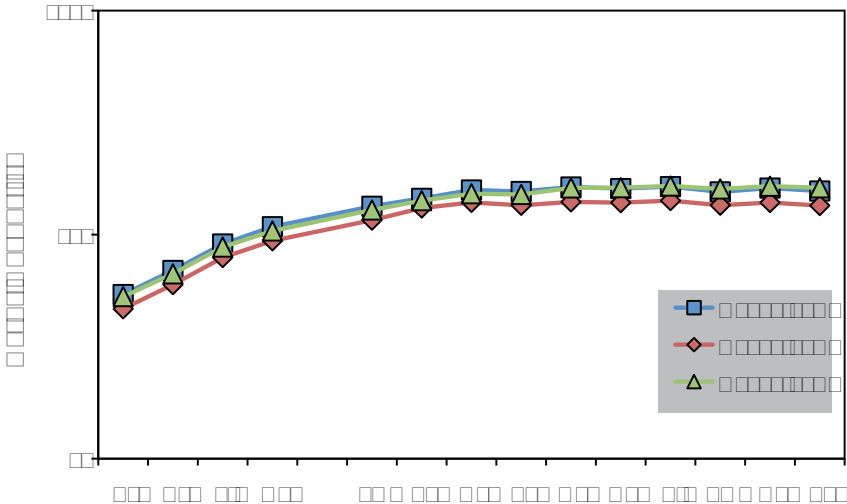


Figure 7: Spectres de terres rares pour les échantillons du site U1438 normalisés aux chondrites (McDonough et Sun, 1995).

2

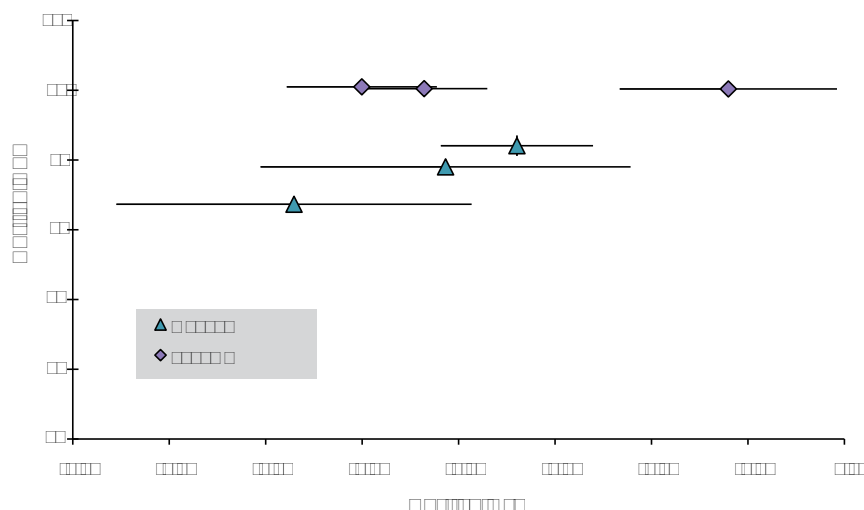


Figure 8.: ϵ_{Ce} vs ϵ_{Nd} des basaltes des sites U1438, 1201D et du Mariana Trough.

Boninites

Nous avons très peu d'information sur les boninites analysées ici. Deux boninites proviennent de la ride Bonin (060250-01 et 060625-06C). les deux autres proviennent de l'île de Guam, au Sud de l'arc IBM (GUM-02-28 et GUM 02-40). Les résultats des concentrations des éléments traces sont reportés dans le *tableau 5* et leurs spectres de REE dans la *figure 9*. Les concentrations en REE des boninites de la ride Bonin sont plus faibles que celles de Guam. Les spectres sont enrichis en LREE et HREE par rapport aux MREE, ce qui leur donne une forme de U, typique des boninites.

Terres rares (ppm)	060250-1D	060625-06C	GUM-02-28	GUM-02-40
La	0.83	0.96	3.8	4.1
Ce	1.6	1.8	7.7	8.5
Pr	0.25	0.28	1.1	1.3
Nd	1.1	1.2	5.0	5.8
Sm	0.30	0.34	1.5	1.7
Eu	0.10	0.10	0.51	0.57
Gd	0.38	0.42	1.8	2.3
Tb	0.063	0.073	0.31	0.39
Dy	0.42	0.49	2.1	2.7
Ho	0.094	0.11	0.45	0.60
Er	0.31	0.36	1.4	1.8
Tm	0.051	0.060	0.21	0.28
Yb	0.37	0.44	1.4	1.9
Lu	0.064	0.075	0.21	0.29

Tableau 5.: Concentrations des terres rares des 4 Boninites mesurées par ICP-MS.

Les résultats isotopiques sont reportés dans la *figure 10*. Les boninites de Guam ont des compositions isotopiques en Ce et Nd similaires à celles des laves de l'arc des Mariannes ($\epsilon_{Ce} = -0.71 \pm 0.24$ et 0.46 ± 0.14 ; $\epsilon_{Nd} = 6.77 \pm 0.04$ et 6.95 ± 0.05). Les boninites de la ride Bonin,

2

222

quant à elles, ont des valeurs en ϵ_{Nd} moins radiogéniques que celles de Guam et intermédiaires entre les laves des Mariannes et les sédiments volcanoclastiques et serpentinites ($\epsilon_{Nd} = 3.67 \pm 0.05$ et 3.19 ± 0.06). Les valeurs ϵ_{Ce} sont similaires à celles des boninites de Guam ($\epsilon_{Ce} = -0.56 \pm 0.76$ et 0.22 ± 0.16).

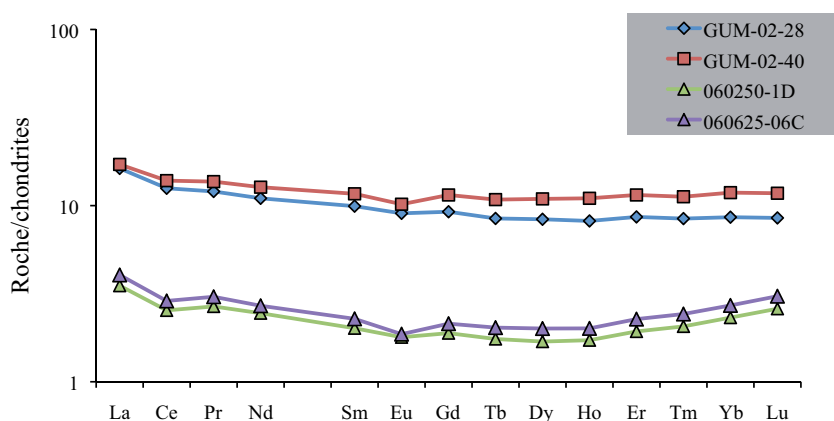


Figure 9 : Spectres de REE des Boninites de la ride Bonin et de Guam (concentration CHUR = McDonough et Sun, 1995).



?

Session d'analyse		$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	2s.e	ϵ_{Ce}	2s.e	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2s.e	ϵ_{Nd}	2s.e
Pre-arc basement									
U1438E-77R	Session 11	0.0225645	0.0000004	-0.40	0.16				
U1438E-77R	Session 11	0.0225636	0.0000005	-0.81	0.24				
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225640	0.0000013	-0.61	0.59	0.513066	0.0000003	8.51	0.07
U1438E-77R	Session 12	0.0225636	0.0000004	-0.79	0.16				
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225638	0.0000006	-0.70	0.26				
U1438E-78R	Session 11	0.0225640	0.0000009	-0.62	0.38				
U1438E-78R	Session 12	0.0225631	0.0000004	-1.03	0.18	0.513032	0.0000003	7.84	0.05
Moyenne des 2 duplicatas \pm 2s.d		0.0225635	0.0000013	-0.83	0.57				
U1438E-79R	Session 12	0.0225628	0.0000008	-1.14	0.37	0.512975	0.0000003	6.73	0.06
Basaltes de la Plaque Philippine									
1201D-47R	Session 12	0.0225649	0.0000005	-0.24	0.23	0.513145	0.0000003	10.04	0.05
1201D48R	Session 12	0.0225631	0.0000004	-1.00	0.16	0.513148	0.0000003	10.10	0.06
1201D-55R	Session 12	0.0225634	0.0000003	-0.87	0.13	0.513145	0.0000003	10.05	0.05
Boues serpentiniées									
1200A-9R Run 1		0.0225657	0.0000003	0.13	0.15				
1200A-9R Run 2	Session 12	0.0225657	0.0000006	0.14	0.26	0.512588	0.0000003	-0.83	0.06
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225657	0.0000000	0.14	0.00				
1200D-9H	Session 12	0.0225654	0.0000003	0.01	0.15	0.512715	0.0000003	1.65	0.05
1200E-2H Run1		0.0225665	0.0000003	0.48	0.14				
1200E-2H Run2	Session 12	0.0225665	0.0000003	0.48	0.15	0.512596	0.0000002	-0.66	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225665	0.0000000	0.48	0.00				
1200E-10H Run 1		0.0225666	0.0000003	0.54	0.14				
1200E-10H Run 2	Session 12	0.0225655	0.0000003	0.05	0.15	0.512678	0.0000003	0.93	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.0225661	0.0000016	0.29	0.70				
Boninites									
060250-01D Run 1		0.02256353	0.00000113	-0.83	0.50				
060250-01D Run 2	Session 12	0.02256474	0.00000092	-0.29	0.18	0.5128183	0.00000248	3.67	0.05
Moyenne des 2 runs \pm 2s.d		0.02256414	0.00000170	-0.56	0.76				
060625-06C	Session 12	0.02256490	0.00000023	-0.22	0.16	0.51279375	0.00000149	3.19	0.06
GUM-02-28	Session 12	0.02256380	0.00000091	-0.71	0.24	0.5129768	0.00000227	6.77	0.04
GUM-02-40	Session 12	0.02256437	0.000000319	-0.46	0.14	0.5129865	0.00000240	6.95	0.05

Tableau 6 : Résultats des mesures des isotopes du Ce et du Nd pour les basaltes du plancher pre-arc de la plaque Philippine (Exp 351 Site U1438), les basaltes d'arrière arc de la plaque Philippine (ODP Leg 195 Site 1201D), les boues de serpentinite de l'avant arc (ODP Leg 195 Site 1200) ainsi que pour deux boninites de l'île de Guam et deux autres de la ride Bonin. Les « Run 1 Run 2 » correspondent à un échantillon analysé deux fois lors d'une même session et les duplicatas sont des analyses faites sur deux session différentes avec deux dissolutions différentes pour un même échantillon. Le 2s.e est l'erreur interne de la mesure qui correspond à 2 fois l'écartype sur \sqrt{N} . Pour les moyennes le 2s.d correspond à 2 fois l'écartype des valeurs de chaque mesure. Les moyennes sont les valeurs utilisées dans les figures et la plus grande des erreurs internes (2s.e) est utilisée comme barre d'erreur de l'échantillon. Les rapports $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ sont aussi exprimés en ϵ_{Ce} en utilisant le $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (Bellot et al., 2015) et les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ exprimés en ϵ_{Nd} en utilisant le $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512630$ (Bouvier et al., 2008).

ANNEXE C

**« What coupled cerium and neodymium tell us about
the deep source of oceanic carbonatites »**

Article publié dans EPSL



What coupled cerium and neodymium isotopes tell us about the deep source of oceanic carbonatites



Régis Doucelance^{a,b,c,*}, Nina Bellot^{a,b,c}, Maud Boyet^{a,b,c}, Tahar Hammouda^{a,b,c}, Chantal Bosq^{a,b,c}

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France

^c IRD, R 163, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2014

Received in revised form 17 September 2014

Accepted 23 September 2014

Available online xxxx

Editor: B. Marty

Keywords:

oceanic carbonatites

Cape Verde/Canary archipelagos

Ce isotopes

geochemistry

ABSTRACT

We present the first Ce isotope compositions together with Nd and Pb isotope ratios measured for whole rocks and mineral separates (apatite, titanite) from oceanic carbonatites and associated silicate samples from the Cape Verde and Canary archipelagos (Atlantic Ocean). We compare them with measurements performed on carbonatites from Tamazert (Morocco) for which a common source has been suggested. We couple the La/Ce and Sm/Nd systems in order to model the rare-earth-element concentrations and the Ce–Nd isotope compositions of marine carbonates and mantle and/or mantle-derived reservoirs, notably the D'' boundary layer. We discuss the two contrasting models that have been previously presented for the origin of the carbon of the oceanic carbonatite source: recycled marine carbonates via subduction vs. primordial carbon. Our measurements favour the recycling of marine carbonates in the source of oceanic carbonatites. We use Pb isotope ratios together with experimental petrology constraints to discuss the age and depth of carbonate recycling in the mantle.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Carbonatites are rare, magmatic rocks consisting mainly of calcium- (calcite), calcium and magnesium- (dolomite) or iron- and magnesium carbonates (sidero-magnesite), accompanied by accessory minerals (silicates and/or phosphates, oxides, sulphides, sulphates, etc.). They have been found on every continent (Woolley and Kjarsgaard, 2008). Geochemical studies based on stable, radiogenic and noble gas isotopes have led to the general consensus that their parental magmas originate in the mantle (Bell and Blenkinsop, 1987; Bell and Tilton, 2001; Cartigny et al., 1998; Deines, 1989; Marty et al., 1998; Nelson et al., 1988; Sasada et al., 1997). Such an origin is in agreement with petrographical observations, since xenocrysts from the mantle, generally chromite spinels, are found in some extrusive carbonatites (Bailey, 1989; Mourtada et al., 1997). This is also in agreement with results of experimental petrology: carbonated melts can be generated by melting of a mixture of peridotite and CO₂ (Eggler, 1978; Wallace and Green, 1988; Wyllie and Huang, 1976; Wyllie et al., 1983).

Experimental petrology predicts that carbonated melts formed in the mantle should be magnesio-carbonatites (dolomitic), but most sampled carbonatites are calcic (Woolley and Kempe, 1989; Woolley and Kjarsgaard, 2008). Thus it has been suggested that magnesio-carbonatites are enriched in calcium during their ascent by reaction with their surrounding mantle environment (Dalton and Wood, 1993; Hammouda et al., 2014). An alternative solution considers that the source of carbonatites consists instead of recycled oceanic crust + carbonated sediments. Melting experiments using such materials as their starting composition have led to the generation of calcitic, carbonatitic melts in subduction P–T conditions (Hammouda, 2003; Kiseeva et al., 2012). In this scenario all carbonatite sources should contain recycled oceanic crust.

Oceanic carbonatites are less frequent than their continental counterpart. They have been reported only at the Cape Verde and Canary archipelagos, Atlantic Ocean (Woolley and Kjarsgaard, 2008). The mantle origin of their parental magmas is attested (Lancelot and Allègre, 1974). However, contrasting models have been proposed for the origin of the carbon of their source. They involve either primordial carbon or marine carbonates that have been recycled via subduction. The genetic models also cover a wide spectrum, from a deep mantle origin, which might contain recycled carbon (see De Ignacio et al., 2006, 2012; Hoernle et al., 2002; Mata et al., 2010; Mourão et al., 2010, 2012), to a more superficial

* Corresponding author at: Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

E-mail address: R.Doucelance@opgc.univ-bpclermont.fr (R. Doucelance).

one (lithosphere previously metasomatized by carbonatite liquids related to recycling of Devonian carbonates, see Doucelance et al., 2010). Moreover, the role of the plume in the genesis of carbonatites is debated. The melting of the plume gives rise to the carbonatite melt in the case of a deep origin. Its role is mostly limited to its thermal expression in the case of a lithospheric origin. Finally, it was also proposed that carbonatites from the Cape Verde and Canary Islands share a common source with those of Tamazert in Morocco (Bouabdellah et al., 2010).

In this study we present the first cerium isotope ratios, together with Nd and Pb measurements, of calcio-carbonatites from the Cape Verde and Canary archipelagos and from the Tamazert massif in Morocco. ^{138}La decays to stable ^{138}Ce (138 Lanthanum; β -decay with a half-life of 292.5 Ga; Tanimizu, 2000) and ^{138}Ba (138 Barium; electron capture with a half-life of 156.1 Ga; Sato and Hirose, 1981). Coupling the La/Ce and Sm/Nd systems may help to distinguish between the two proposed origins for the carbon of oceanic carbonatites: recycled carbon vs. primordial carbon. Marine carbonates show rare-earth-element (REE) patterns distinct from those assumed or measured for mantle and mantle-derived reservoirs so that old recycled carbonates and mantle-related materials are likely to display very contrasted εCe and εNd values with time. We will show that the Ce–Nd isotope compositions of oceanic calcio-carbonatites are in agreement with the recycling of marine carbonates in the source of their parental magmas.

2. Previous studies of oceanic calcio-carbonatites

Hoernle et al. (2002) have presented the first, radiogenic and stable, multi-isotope study of oceanic carbonatites from both the Cape Verde and Canary archipelagos. For Cape Verde, they proposed that calcio-carbonatites derive from the melting of recycled, 1.6 Ga-old oceanic crust containing secondary calcitic carbonates. The model was developed to explain the Sr–Nd–Pb isotopic compositions measured in samples, but fails to reproduce the low $^4\text{He}/^3\text{He}$ isotopic ratios (down to 46,700; R/R_a up to 15.5) recently documented by Mata et al. (2010) for samples from the same outcrops. Neither does the model explain the mantle-like $\delta^{13}\text{C}$ values (-8.0‰ to -4.2‰) measured in the samples. This last observation, however, must be balanced as eclogites have $\delta^{13}\text{C}$ ranging from -34‰ to $+4\text{‰}$ (Pearson et al., 1994) with an average value close to that observed in the calcio-carbonatites.

As an alternative, Mata et al. (2010) proposed that the source of Cape Verde carbonatites is deeply seated in the mantle, being located at the D'' boundary layer. Such a source is supposed to be enriched in primordial rare gases and carbon, thus explaining the measured He and C isotopic compositions. Unradiogenic Sr–Nd isotopic ratios and intermediate Pb are not, however, reproduced by such a scenario, as is also the case for trace element patterns (Doucelance et al., 2010).

Mourão et al. (2012) then proposed an intermediate model for calcio-carbonatites from Brava (the western island of the Cape Verde southern group) in which the carbonatites result from liquid immiscibility, being thus genetically related to silicate magmas from the same island. The model relies notably on the similarity of isotope signatures between the calcio-carbonatites and the silicate formations of Brava. The Sr–Nd–Pb–He isotopic compositions of silicate samples from the Cape Verde archipelago are usually interpreted as the contribution of a high- μ (HIMU)-type end-member, which represents an ancient recycled oceanic crust, with lower mantle material (Doucelance et al., 2003; Holm et al., 2006; Millet et al., 2008; Mourão et al., 2012). Again, such a source can explain the Sr–Nd–Pb–He isotope compositions of carbonatites, but maybe not their $\delta^{13}\text{C}$. Furthermore, the model cannot be extended to other islands of the archipelago such as Fogo or Santiago, since silicate samples show Sr–Nd–Pb isotope compositions significantly

distinct from those of carbonatites. In the same way, De Ignacio et al. (2012) proposed that the calcio-carbonatites from São Vicente (Northern Islands) represent fractionation products of the parental magma of nephelinites, whose outcrops are spatially related to those of carbonatites. Although close, the nephelinites and calcio-carbonatites still present significantly distinct Sr–Nd–Pb values, which undermines the model.

Lastly, it has also been proposed that oceanic calcio-carbonatites are related to the recycling of marine carbonates at shallow mantle depth. The latter are the origin of metasomatized oceanic lithosphere, Cape Verde plume-induced partial melting giving rise to carbonatite parental magmas. A small contamination of carbonatitic melts by Cape Verde plume material explains both Sr–Nd–Pb and He isotopic compositions of carbonatites. The model would suggest heavier $\delta^{13}\text{C}$ ratios than are actually measured, but is in agreement with the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios of carbonatites that present more radiogenic values than mantle end-members (Escriu et al., 2005), as is also the case for the model by Hoernle et al. (2002). Although radiogenic Os ratios could also result from minor seawater contamination during their emplacement, Re/Os whole-rock isochrones give a consistent age of 3.2 ± 1.2 Ma for carbonatites.

Data measured in carbonatite samples from the Canaries are less numerous. Hoernle et al. (2002) have proposed that the calcio-carbonatites from the basal complex of Fuerteventura Island also result from melting of secondary calcitic carbonate in recycled oceanic crust, similar to the Cape Verde calcio-carbonatites. The model relies on the similar geochemical characteristics of calcio-carbonatites from both archipelagos. On the other hand, De Ignacio et al. (2006) have proposed that the calcio-carbonatites derive from a heterogeneous mantle plume with a FOZO–HIMU mixing-like component. Both models would explain HIMU-like initial radiogenic isotopic compositions measured in Fuerteventura samples, with uniform $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and relatively large range in Pb isotopic compositions. Turning to the Tamazert massif in Morocco, calcio-carbonatite samples with low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios have mantle-type O and C isotopic compositions (Bouabdellah et al., 2010). Their source was interpreted to contain HIMU- and EMI-type components, as for the Cape Verde and Canary Island case (De Ignacio et al., 2012; Hoernle et al., 2002; Mourão et al., 2012). Thus, given the close similarity in carbonatite isotopic composition between the three localities, Bouabdellah et al. (2010) concluded that there was a common source for these rocks.

Two distinct types of models can thus be distinguished from the previous studies: 1) models involving primordial carbon in the oceanic carbonatite source vs. 2) models invoking marine carbonates recycled via subduction. Within the carbonate recycling models, two possible depths of recycling have been considered: the base of the oceanic lithosphere and the lower mantle.

3. Analytical procedures

100–200 g of each sample were reduced into chips in a jaw crusher before being powdered in an agate swing mill. Fine crushing was carried out in three rounds: 1) the first crushing run was conducted to pre-contaminate the agate mill; 2) the second run was kept for potential major element determinations; and 3) the third one for trace elements and Ce–Nd–Pb isotope analyses.

Trace-element ratios and cerium, neodymium and lead isotope separations and measurements were carried out at the Laboratoire Magmas et Volcans. 100 mg of sample powders were first acid-digested using HCl. Then, after removing of the supernatant, residues of centrifugation were dissolved with an HF–HNO₃ mixture. Sample solutions were then separated in three aliquots for Ce–Nd, Pb and trace element analyses, respectively.

Ce and Nd separation and purification were achieved using three successive columns. The first two columns involved cationic exchange resin AG50W-X8 (REE extraction in an HCl medium followed by Nd–Ce separation using HIBA acid under pressure), whereas the third one used Ln-Spec resin and HCl, and allows isolation of Ce and Nd (Bellot et al., 2013). Pb separation and purification was conducted using clean pipette tip columns filled with ~0.2 ml of AG1-X8 resin (100–200 mesh) following the procedure of Manhès et al. (1978). Ce, Nd and Pb procedural blanks were negligible with respect to sample concentrations.

Trace-element abundances were determined by quadrupole ICPMS (Agilent 7500). External calibration of the signal was done every three samples using two dilutions of the traceable-to-NIST CMS reference material standard (Inorganics Ventures).

Cerium isotopes were measured as CeO^+ on a Finnigan Triton TIMS in static mode with relay matrix rotation on double Re filaments. Cerium ratios were corrected online for oxygen and mass fractionation following the procedure described in Willbold (2007) that uses an exponential law with $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$. On the contrary, correction for $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ tailing was operated off-line. For this purpose, the average tail effect determined from measurements of AMES standard (Willbold, 2007) at the beginning of a session of analysis was applied to unknown samples from the same session. More specifically, we fitted an exponential law to 151.5 and 154.5 half-mass measurements of AMES in order to establish the tailing curve and thus determine the intensity to be removed at CeO masses. The procedure was checked with the two Fogo carbonatite samples (NF43 and F1C) that gave consistent results between internally tail-corrected values and external ones (Supplementary file A1). A typical run consisted of 24 blocks of 15 cycles (8 s integration) with 60 s baseline measurement every block (deflected ion beams). 1 μg of Ce was loaded per analysis, allowing the $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ beam to be maintained to 10–12 V. Long-term reproducibility of the Ce AMES standard is 44 ppm, i.e., $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0225747 \pm 0.0000010$ (2sd, $n = 53$). Such a result is in agreement with previous determinations using a similar protocol (0.0225750 ± 0.0000005 , cf. Willbold, 2007). Same-order reproducibilities were also obtained for duplicate analyses of carbonatites and rock standards BHVO-2 and BCR-2 (Supplementary files A1 to A3).

Nd measurements were also made in static mode on the Finnigan Triton TIMS with relay matrix rotation and double Re filaments. A typical run consisted of at least nine blocks of ten cycles to allow a full rotation of the virtual amplifier system. Isotope ratios were mass-fractionation corrected with $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Repeated analyses of the Nd JNDi-1 standard during the course of the study gave $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512111 \pm 0.000009$ (2sd, $n = 7$).

Pb isotopic measurements were performed on a Finnigan Neptune MC-ICP-MS in static mode. Mass discrimination was monitored using the Tl-doping technique and an exponential law. The $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ ratio was adjusted at each session so that the mean of measured NIST SRM981 standards gave values of Doucelance and Manhès (2001) recalculated at $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1677$ ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.91488$ and $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.059027$, cf. Baker et al., 2004). $2\sigma_{\text{mean}}$ errors were maximum 100 ppm for each $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio. NIST SRM981 standards were reproducible at the 50-ppm level for each $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio (2σ , $n = 9$). Aliquots of a single sample solution showed same-order reproducibilities (30 ppm) for all Pb isotopic ratios except for sample Ta1692 (400 ppm).

4. Ce–Nd–Pb isotopic results

Ten carbonatite samples were analyzed for Ce, Nd and Pb isotopes: four from the Cape Verde archipelago, two from Fuerteventura (Canary), and four from the Tamazert Massif (Morocco). F1C

and NF43 are calcio-carbonatites from Fogo Island, whereas CY-250 and CY-114 are from Brava (CY-250 is a calcio-carbonatite; CY-114 is a magnesio-carbonatite). Carbonatites from these two Cape Verde islands were chosen because Fogo and Brava occupy extreme positions in Sr–Nd–Pb isotope diagrams (Doucelance et al., 2010). Samples 26257 and 53658 are titanite and apatite separates, respectively, from Fuerteventura calcio-carbonatites collected in the Branco de Agua Salada area. Mineral separates were preferred to whole rocks because our samples present evidence for supergene alteration. Ta2a92, Ta1692, Ta1792 and Is1093 are low- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Moroccan calcio-carbonatites. Ta2a92, Ta1692 and Ta1792 are samples from Tamazert, whereas Is1093 is from Issali Igban. For comparison purpose, 10 silicate samples from the Cape Verde archipelago were also analyzed, together with MORB samples from Cape Verde Jurassic basement. The former are four basalts from Fogo, two basalts and two syenites from Brava, and two basalts from São Vicente. These 10 samples present a wide range of Sr–Nd–Pb isotopic ratios nearly spanning the whole range of silicate field from the Cape Verde archipelago (Doucelance et al., 2003).

Initial Ce, Nd and Pb isotope ratios of carbonatites were calculated assuming emplacement ages of ~2, 4, 25 & 39 Ma for Brava, Fogo, Fuerteventura and Tamazert, respectively (Tables 1 and 2). $(^{138}\text{Ce})_t = (^{138}\text{Ce})_o + (^{138}\text{La})_t \times \lambda_\beta / (\lambda_\beta + \lambda_{\text{ec}}) \times (\exp((\lambda_\beta + \lambda_{\text{ec}}) \times t) - 1)$ where suffixes o and t correspond to the emplacement (initial) and the present ages, and λ_β and λ_{ec} to β and electron capture decay constants, respectively. Natural variations of the Ce isotopic composition ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$) are small so they are usually normalized to the chondritic value (CHUR) using the ε notation, as is the case for Nd isotopes: $\varepsilon\text{Ce} = [(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{Sample}} / (^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10,000$, with $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} = 0.0225654$ (mean value of carbonaceous and ordinary chondrites: Makishima and Masuda, 1993; Bellot et al., 2013). Cerium isotope ratios show small variations ranging from $\varepsilon\text{Ce} = -0.6$ to $\varepsilon\text{Ce} = -0.1$. Nd and Pb ratios show more contrasted values ranging between $\varepsilon\text{Nd} = +3.5$ and $\varepsilon\text{Nd} = +6.2$, and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19.146$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19.996$ (Fig. 1). Nd results are in agreement with previous studies that have shown that Nd compositions measured in Fuerteventura carbonatite samples are on average less radiogenic than those of Cape Verde calcio-carbonatites (Hoernle et al., 2002; Doucelance et al., 2010) but more radiogenic than those of Tamazert (Bouabdellah et al., 2010). In the same way, Pb isotopic ratios show close but distinct values for Cape Verde, Canary and Tamazert. This suggests that calcio-carbonatites derived from a similar but distinct source, as previously proposed by Hoernle et al. (2002) for Cape Verde and Canary carbonatites. This is in disagreement, however, with conclusions by Bouabdellah et al. (2010) who suggested a common source.

Turning to the comparison with silicate samples, Ce, Nd and Pb isotopic compositions measured in the Brava carbonatite plot at the end of the trend defined by Brava basalts and syenites, similar to what was already observed by Mourão et al. (2012) for Sr isotopes. Fogo carbonatites show also Ce values comparable to extreme ones measured in basalts, however Nd and Pb ratios are significantly distinct. Thus, although some of the Cape Verde carbonatites may be related to basaltic rocks by immiscibility, such a relationship cannot be generalized to the whole archipelago.

5. Discussion

In this section we discuss the origin of parental magmas of oceanic carbonatites in the light of cerium, neodymium and lead isotopic ratios. For this purpose, we first consider the REE concentrations of the different components inferred to enter the carbonatites' source in order to model their isotopic compositions and to compare them with our results. Secondly, we use Pb isotopes to

Table 1
Ce and Nd isotopic compositions of carbonatites and basalts. Ages for carbonatite samples are from Lancelot and Allègre (1974) for Fogo, Madeira et al. (2010) for Brava, Cantagrel et al. (1993) for Fuerteventura, and Bouabdellah et al. (2010) for Tamazert. Ages for basalts are from Escrig et al. (2005) for Fogo, Madeira et al. (2010) for Brava, and Bosse et al. (2007) for São Vicente.

Sample	Type	Age (Ma)	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	$2\sigma_{\text{mean}}$	La/Ce	$^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$	$\varepsilon_{\text{Ce}}(\text{T})^a$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$2\sigma_{\text{mean}}$	Sm/Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\varepsilon_{\text{Nd}}(\text{T})^a$
Cape Verde – Fogo												
FIC	Ca-carbonatite	3.4	0.02256430	0.00000019	0.522	0.004264	−0.5	0.512943	0.000003	0.156	0.0943	+6.1
NF43	Ca-carbonatite	3.4	0.02256413	0.00000025	0.518	0.004232	−0.6	0.512944	0.000004	0.151	0.0913	+6.2
CV-98-F-07	Basalt	(a.d. 1951)	0.02256500	0.00000029	0.452	0.003689	−0.2	0.512747	0.000003	0.189	0.1143	+2.3
CV-98-F-10	Basalt	(a.d. 1785)	0.02256424	0.00000031	0.477	0.003899	−0.5	0.512777	0.000004	0.191	0.1154	+2.9
CV-98-F-16	Basalt	(a.d. 1995)	0.02256506	0.00000030	0.468	0.003823	−0.2	0.512737	0.000004	0.190	0.1147	+2.1
CV-98-F-18	Basalt	–	0.02256462	0.00000038	0.492	0.004020	−0.3	0.512764	0.000003	0.185	0.1119	+2.6
Cape Verde – Brava												
CV-250	Ca-carbonatite	1.55	0.02256480	0.00000044	0.521	0.004260	−0.3	0.512910	0.000004	0.149	0.0903	+5.5
CV-114	Mg-carbonatite	1.55	0.02256464	0.00000029	0.376	0.003073	−0.3	0.512905	0.000005	0.185	0.1117	+5.4
CV-39	Syenite	1.5	0.02256453	0.00000045	0.461	0.003764	−0.4	0.512905	0.000006	0.176	0.1063	+5.4
CV-179	Syenite	1.5	0.02256374	0.00000029	0.427	0.003490	−0.7	0.512918	0.000003	0.185	0.1118	+5.6
CV-11	Basalt	2	0.02256358	0.00000032	0.444	0.003629	−0.8	0.512913	0.000004	0.217	0.1315	+5.5
CV-165	Basalt	2.28	0.02256327	0.00000030	0.459	0.003749	−1.0	0.512913	0.000003	0.190	0.1149	+5.5
Cape Verde – São Vicente												
CV-98-SV-01	Basalt	6.17	0.02256428	0.00000031	0.474	0.003869	−0.5	0.512900	0.000003	0.211	0.1276	+5.3
CV-98-SV-12	Basalt	5.99	0.02256461	0.00000029	0.458	0.003744	−0.4	0.512902	0.000003	0.205	0.1239	+5.4
Cape Verde – MORB samples from Jurassic basement^b												
S16	Basalt	–	0.02256331	0.00000027	0.292	0.002386	−0.9	0.513107	0.000008	0.450	0.2720	+9.3
S17	Basalt	–	0.02256238	0.00000030	0.290	0.002370	−1.3	0.513136	0.000002	0.421	0.2545	+9.8
S56	Basalt	–	0.02256197	0.00000045	0.296	0.002415	−1.5	0.513119	0.000003	0.420	0.2536	+9.5
Canary – Fuerteventura												
53658	Apatite (Ca-Carb.)	25	0.02256473	0.00000074	0.487	0.003977	−0.3	0.512863	0.000004	0.146	0.0885	+4.9
26257	Titanite (Ca-Carb.)	25	0.02256480	0.00000023	0.407	0.003325	−0.3	0.512847	0.000003	0.196	0.1185	+4.5
Morocco – Tamazert												
Ta2a92	Ca-carbonatite	39	0.02256466	0.00000028	0.635	0.005183	−0.4	0.512786	0.000004	0.135	0.0816	+3.6
Ta1692	Ca-carbonatite	39	0.02256489	0.00000029	0.652	0.005328	−0.3	0.512787	0.000003	0.132	0.0795	+3.6
Ta1792	Ca-carbonatite	39	0.02256482	0.00000028	0.573	0.004677	−0.3	0.512781	0.000003	0.136	0.0824	+3.5
Is1093	Ca-carbonatite	39	0.02256555	0.00000029	0.767	0.006264	−0.1	0.512792	0.000003	0.128	0.0773	+3.8

^a ε -values are initial, parts per ten thousand deviations from chondrites. ($^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$)_{CHUR} = 0.0225654 and ($^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$)_{CHUR} = 0.00306 (Makishima and Masuda, 1993; Bellot et al., 2013); ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_{CHUR} = 0.51263 and ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)_{CHUR} = 0.196 (Bouvier et al., 2008).

^b MORB samples from the Cape Verde Jurassic basement are corrected for 3.4-Ma radioactive decay (similarly to Fogo). Values in italics are literature data (Doucelance et al., 2003; Millet et al., 2008; Mourão et al., 2012).

Table 2

Pb isotopic compositions of carbonatites.

Sample	Age (Ma)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U/Pb	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	Th/Pb	$^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{ini}}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{ini}}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{ini}}$
<i>Cape Verde – Fogo</i>											
F1C	3.4	19.9129	15.6226	39.2603	0.263	17.26	1.761	119.21	19.904	15.622	39.240
NF43	3.4	19.9827	15.6337	39.2557	0.031	2.01	1.686	114.26	19.982	15.634	39.236
<i>Cape Verde – Brava</i>											
CY-250	1.55	19.8753	15.6201	39.2644	0.059	3.84	0.318	21.54	19.874	15.620	39.263
CY-114	1.55	20.0021	15.6521	39.3357	0.417	27.41	3.093	209.84	19.996	15.652	39.320
<i>Canary – Fuerteventura</i>											
53658	25	20.0415	15.6297	41.7031	1.052	71.26	18.443	1290.82	19.765	15.617	40.106
26257	25	22.7031	15.7777	43.3416	9.848	704.84	37.476	2771.46	19.964	15.650	39.912
<i>Morocco – Tamazert</i>											
Ta2a92	39	19.1831	15.5781	39.0634	0.007	0.48	0.240	16.01	19.180	15.578	39.032
Ta1692	39	19.1516	15.5856	39.0542	0.015	1.00	0.103	6.91	19.146	15.585	39.041
Ta1792	39	19.6763	15.6106	39.1156	0.900	58.67	0.360	24.25	19.320	15.594	39.069
Is1093	39	19.9316	15.6389	39.7571	0.096	6.31	0.311	21.18	19.893	15.637	39.716

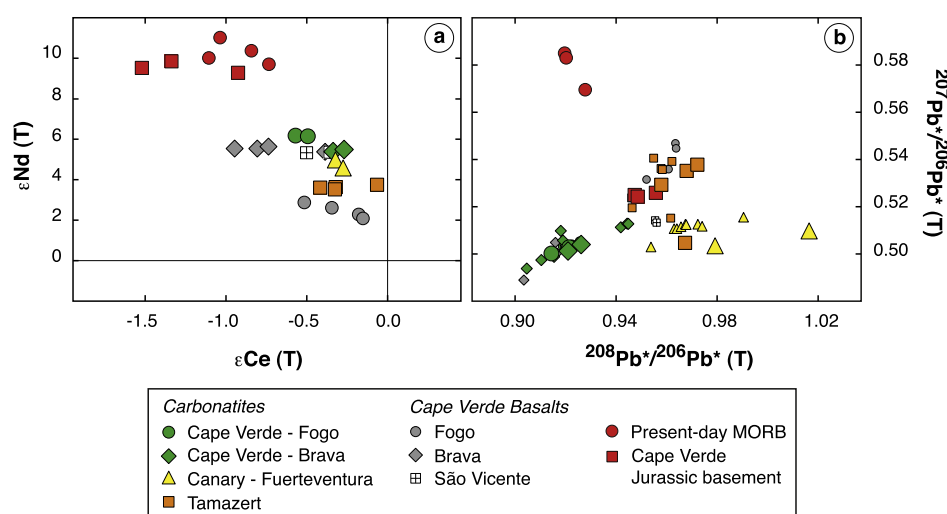


Fig. 1. (a) ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Ce} and (b) $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ vs. $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ initial isotope ratios of Cape Verde, Canary and Tamazert carbonatites, and comparison with silicate samples from the Cape Verde Islands and MORB samples from the Cape Verde Jurassic basement (corrected for 3.4-Ma radioactive decay similar to Fogo). Present-day MORB Ce–Nd are from Bellot et al. (2013). Pb literature data (Bouabdellah et al., 2010; De Ignacio et al., 2006; Hoernle et al., 2002; Mourão et al., 2012) are marked with small symbols. Error-bars (30 ppm for Ce, 20 ppm for Nd and 100 ppm for Pb) have been omitted to make the figure easier to read.

constrain the age and depth of potential carbonate recycling into the mantle.

5.1. Modelling of $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios at the D'' boundary layer

The REE distribution of mantle reservoirs such as the Depleted MORB Mantle (DMM) or the D'' reservoir cannot be directly obtained from surface samples. This is also the case for the Ce and Nd isotopic compositions of D'' but not of DMM whose isotopic signature is recorded in MORB samples. Here, we consider two distinct models in order to determine the Ce and Nd isotopic compositions of D'' as well as concentrations of both DMM and D'' . The first model assumes that the Continental Crust (CC) formed by the continuous depletion of the primitive Earth mantle throughout geological time (called single evolution). Ce and Nd isotope ratios measured in CC and DMM thus show complementary values with respect to the chondritic Bulk Silicate Earth (BSE), and the deeper part of the Earth mantle possesses a primitive (or nearly primitive) composition for both Nd and Ce. By contrast, the second model considers that the whole Earth mantle has followed a two-stage evolution: (1) the mantle started to evolve with a chondritic composition 4.568 Ga ago; (2) then, at 4.518 Ga (~ 50 Ma after Solar System formation), it experienced a global differentiation event

that led to the creation of complementary incompatible element-enriched (Early Enriched Reservoir – EER) and – depleted (Early Depleted Reservoir – EDR) mantle reservoirs as suggested by the superchondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio measured in all terrestrial rocks (Boyet and Carlson, 2005, 2006), and from 4.518 Ga to the present, the continuous extraction of Continental Crust increased the depletion of EDR, while EER remained at the bottom of the mantle and now corresponds to the D'' layer. A schematic illustration of both models is given in Fig. 2.

Using Model 1 we could calculate sialic indexes W^{Ce} and W^{Nd} (Allège and Lewin, 1989) using previously published $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios for CC, DMM and BSE (Table 3). Given Ce and Nd contents for CC and BSE, we obtained inconsistent mass fraction values of CC depending on the chosen elements: ~ 0.018 using Ce and ~ 0.026 using Nd. Although such results are obviously dependent on the values of trace-element contents and isotopic ratios used in the calculations, notably the Ce isotope composition of CC, variations within reasonable range of input data did not totally erase the difference between the two estimates. Hence, this may suggest that the single-evolution model is not valid, and for this reason we only considered Model 2. Thus, we first determined the Nd isotope composition and the REE content of DMM assuming a Lu content of 0.063 ppm, identical Lu/Hf, Sm/Hf, Ce/Nd and La/Ce ratios between DMM and MORBs (Salters and Stracke, 2004),

Table 3

Composition of major terrestrial reservoirs (CC, continental crust; BSE, bulk silicate Earth; DMM, depleted MORB mantle; EDR, early depleted reservoir; EER, early enriched reservoir). All contents are in ppm.

	CC T&M/R&G ^a	DMM W&H ^b	This study	BSE M&S ^c	EDR This study	EER = D'' This study
La	18	0.192	0.264	0.648	0.36	9.89
Ce	38	0.550	0.874	1.675	1.08	20.97
Nd	18	0.581	0.807	1.250	0.90	12.52
Sm	3.7	0.239	0.294	0.406	0.31	3.43
¹³⁸ Ce/ ¹⁴² Ce (ϵ Ce)	0.0225683 (+1.3)	0.0225633 (−0.9)	0.0225633 (−0.9)	0.0225654	0.0225633 (−0.9)	0.0225688 (+1.5)
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd (ϵ Nd)	0.51177 (−16.7)	0.51313 (+9.8)	0.513156 (+10.3)	0.51263	0.513023 (+7.7)	0.511714 (−17.9)

^a Mean of Taylor and McLennan (1995) and Rudnick and Gao (2003) except ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce (Amakawa et al., 1996; Tanaka et al., 1987) and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (Goldstein and Jacobsen, 1988).

^b Workman and Hart (2005) except ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce (mean ϵ Ce value of MORB samples = −0.93; Bellot et al., 2013).

^c McDonough and Sun (1995) except ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce (mean value of carbonaceous and ordinary chondrites: Makishima and Masuda, 1993; Bellot et al., 2013) and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (Bouvier et al., 2008).

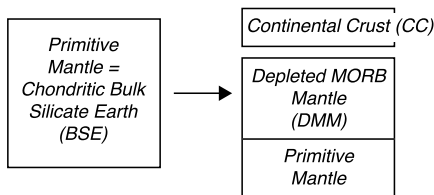
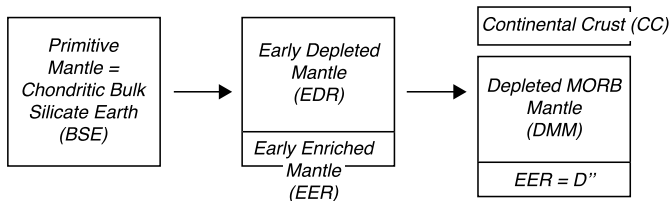
Model 1 : Single evolution**Model 2 : two-stage evolution**

Fig. 2. Schematic illustration of the two box-models used to determine the Ce and Nd isotopic compositions of the deeper part of the mantle (D'' boundary layer).

as well as ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios of 0.1960, 0.2085 and 0.2200 for the three-step evolution of DMM (the DMM, two-stage model discussed above is calculated using three steps) that reproduces the Nd isotope composition of MORBs (4.568–4.518 Ga, 4.518–2.0 Ga, 2.0 Ga-actual, see Carlson and Boyet, 2008). Given the REE content of CC, we then calculated the WNd sialic index and the mass fraction of CC involved in the EDR budget, and then EDR. Assuming 4.18×10^{24} kg is the total mass of the mantle (sum of the masses of the upper mantle, transition zone, lower mantle and D'' layer) gives an EDR/Mantle mass ratio of at least 97%, or EER = 3%, in agreement with the mass fraction of D''. This proportion is thus entered into the BSE budget equation ($BSE = EER + EDR$), allowing calculation of REE contents of EER together with ϵ Ce and ϵ Nd values of about +1.5 and −18, respectively (Fig. 3; Table 3). It must be repeated that the values are dependent on input data for CC. The Nd isotope composition we propose for D'', however, is consistent with that of Tolstikhin et al. (2006) who give an ϵ Nd value of −15.

5.2. Modelling of ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd isotopic ratios in recycled oceanic crust and marine carbonates

Present-day marine carbonates (Plank and Langmuir, 1998) show REE patterns similar to that of seawater. Notably, they show chondrite-normalized ratios $(La/Ce)_N > 1$ and $(Sm/Nd)_N < 1$ (Fig. 3). Hence, old recycled carbonates are likely to display ϵ Ce > 0 and ϵ Nd < 0. Conversely, partial melting of Recycled Oceanic Crust (ROC) produces ϵ Ce < 0 and ϵ Nd > 0 if approximated to MORBs, as

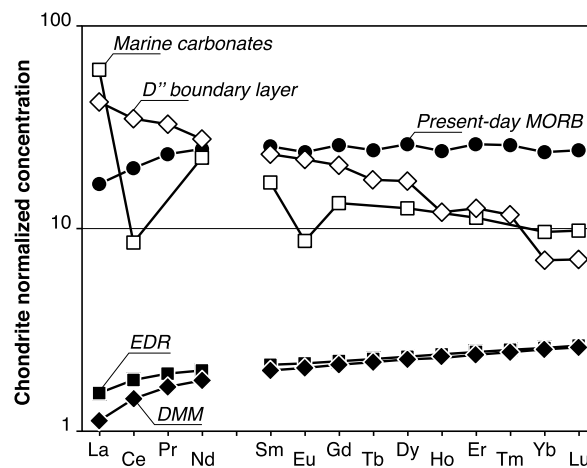


Fig. 3. Rare-earth-element chondrite-normalized patterns (chondrite data from Anders and Grevesse, 1989). Marine carbonates (data from Plank and Langmuir, 1998) and modelled D'' boundary layer (Table 3) have La/Ce ratios higher than unity and Sm/Nd lower than unity. Conversely, the Depleted MORB Mantle (DMM, Table 3), the Early Depleted Mantle (EDR, Table 3) and MORB samples (data from Hofmann, 1988) show La/Ce < 1 and Sm/Nd > 1. Consequently recycled carbonates and D'' material are likely to display ϵ Ce > 0 and ϵ Nd < 0 with time, whereas mantle-related materials will show ϵ Ce < 0 and ϵ Nd > 0.

the latter present $(La/Ce)_N$ and $(Sm/Nd)_N$ ratios with inverse fractionation values (Hofmann, 1988; Fig. 3).

5.2.1. Recycled carbonates

We model the Nd isotope composition of recycled carbonates assuming an initial isotopic composition similar to that determined for the seawater through time (Bertram et al., 1992; Derry and Jacobsen, 1988) and calculating present-day values using Sm/Nd ratios measured in marine carbonates (mean Carbonate Sediments in Patino et al., 2000). This corresponds to ϵ Nd = −3.4 for 400 Ma-old carbonates, and to ϵ Nd = −15.3 for 1.6 Ga-old ones. At present there is no published Ce isotope data for old seawater (and/or marine carbonates). To determine the initial Ce isotopic composition of recycled carbonates we consider that the Nd and Ce isotopic compositions of seawater result from the contribution of continental inputs and from the weathering of volcanic rocks from the ocean floor (Shimizu et al., 1994). We use the DMM, two-stage model discussed in Section 5.1 to calculate the Ce and Nd isotopic composition of the volcanic seafloor 400 Ma and 1.6 Ga ago. For the continental crust, we use the present-day value for 400 Ma-old rocks and the Ce–Nd data of Tanaka et al. (1987) for 1.6 Ga-old ones (Broderic Falls granodiorite S-83002B and Bushveld gabbro KS-70030821). We calculate mass proportions needed to explain ϵ Nd values of 400 Ma-old and 1.6 Ga-old seawater and apply them to ϵ Ce (Supplementary file A4). We then determine the

Table 4

Composition of recycled marine and secondary carbonates and oceanic crust. All contents are in ppm.

	Recycled oceanic crust ^a	Marine carbonates ^b	Mantle wedge ^c	Carbonatite metasomatized mantle ^d	Carbonatite source	1.6 Ga-old recycled oceanic crust ^e	1.6 Ga-old secondary carbonates ^b
	400 Ma ago	400 Ma ago	400 Ma ago	400 Ma ago	Today	Today	Today
[La]	2.03	8.78	0.26	1.69	1.69	3.90	8.78
[Ce]	5.38	2.40	0.87	4.15	4.15	12.00	2.40
¹³⁸ Ce/ ¹⁴² Ce	0.02256096	0.02256799	0.02256096	0.02256103	0.02256420	0.02256399	0.02266810
ε Ce(T)	−0.7	+2.4	−0.7	−0.7	−0.5	−0.6	+45.5
[Sm]	2.60	1.45	0.29	1.13	1.13	3.75	1.45
[Nd]	7.25	6.79	0.81	4.51	4.51	11.18	6.79
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.512580	0.511700	0.512580	0.512560	0.512955	0.512975	0.511844
ε Nd(T)	+9.1	−8.1	+9.1	+8.7	+6.4	+6.7	−15.3
[U]	0.06	0.15	0.003	0.05	0.05	0.07	0.15
[Pb]	0.17	3.70/0.46*	0.02	0.20/0.14*	0.20/0.14*	0.21	3.70/0.46*
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	17.141	18.150	17.141	17.508/17.208	18.482/18.632	21.575	16.674/22.158

^a La, Ce, Sm, Nd and U concentrations are from Patino et al. (2000); Pb is adjusted in order to have ²³⁸U/²⁰⁴Pb = 22 (Chauvel et al., 1992).^b La, Ce, Sm, Nd, U and Pb concentrations are from Patino et al. (2000); *Pb is adjusted in order to have ²³⁸U/²⁰⁴Pb = 22 (Hoernle et al., 2002).^c Pb and U concentrations are from Workman and Hart (2005).^d Calculations are done using mass proportions of 3:97 between 400 Ma-old marine carbonates and recycled oceanic crust, and of 2:98 between carbonatitic liquids and mantle wedge. La, Ce, Sm, Nd, U and Pb concentrations assume that garnet and clinopyroxene are controlling trace element budget. The mineralogy and associated partition coefficients are from the experimental studies of Hammouda et al. (2009) and Jones et al. (1995).^e La, Ce, Sm, Nd, and U concentrations are from Hofmann (1988); Pb is adjusted in order to have ²³⁸U/²⁰⁴Pb = 22 (Chauvel et al., 1992).

present-day ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce ratios of marine carbonates using their La and Ce contents, in the same way as for the Sm/Nd system. This gives ε Ce = +13.7 and ε Ce = +45.5 for 400 Ma-old and 1.6 Ga-old carbonates, respectively (Table 4).

Modelled ε Ce values are far higher than what has been measured in surface and deep seawater (max = +1.8, see Shimizu et al., 1994; Tazoe et al., 2011). However, cerium is oxidized into insoluble Ce⁴⁺ at ambient oceanic conditions, and it is scavenged rapidly from the seawater (Elderfield, 1988). Hence, large La/Ce fractionations characterize marine sediments, resulting in radiogenic Ce isotopic ratios with passage of time.

5.2.2. Recycled oceanic crust

We use the DMM, two-stage model together with appropriate REE contents to determine the present-day isotopic ratios of recycled oceanic crust. We consider REE contents of altered oceanic crust (mixing of upper altered oceanic crust (UAOC) and lower altered oceanic crust (LAOC) in the proportions of 0.25:0.75, as reported in Patino et al., 2000) for the recycling of 400 Ma-old material (shallow recycling model), assuming that only the altered part of the oceanic crust contributes to partial melting. This gives present-day ε Ce and ε Nd values of around −0.7 and +10, respectively. In the case of the deeply recycled, 1.6 Ga-old oceanic crust we consider MORB-like REE contents, assuming that the whole recycled oceanic crust will interact with recycled carbonates. This leads to present-day ε Ce and ε Nd values of around −0.6 and +6.7, respectively (Table 4).

5.3. Ce–Nd evidence for recycled marine carbonates in the source of carbonatite parental magmas

Fig. 4 compares Ce–Nd ratios measured in carbonatites with those of mantle reservoirs (DMM, EDR or EER, discussed in Section 5.1) and of recycled material (oceanic crust and carbonates). Cape Verde, Canary and Morocco carbonatites have Ce and Nd isotopic signatures that do not match any of the mantle or recycled components. Thus, measured compositions indicate the involvement of at least two components.

Also shown in Fig. 4 are mixing curves: (a) between depleted MORB mantle (DMM) and D'' boundary material, (b) between 1.6 Ga-old, recycled oceanic crust (ROC) and D'' boundary material, (c) between 1.6 Ga-old, recycled oceanic crust (ROC) and recycled carbonates, and (d) between the mantle wedge (DMM-like)

and a second end-member resulting from earlier mixing between 400 Ma-old recycled marine carbonates and oceanic crust. Carbonatites plot on (or are close to) each of the four curves. Although at first sight carbonate-recycling models and a deep source as origin of the carbon are in agreement with the data, a detailed examination of the models gives us relevant information about the origin of oceanic carbonatites.

5.3.1. Deep source – primordial carbon

Mata et al. (2010) measured maximum helium R/R_a values of 15.5 for Cape Verde carbonatites, which implicitly requires that the deep mantle signature of parental magmas is diluted by low R/R_a materials. Both the asthenospheric mantle and the oceanic lithosphere have a DMM-like isotopic composition and a low- R/R_a ratio. Thus, the curve related to the mixing of DMM and D'' (Fig. 4a) could illustrate the model proposed by Mata et al. (2010). The question as to whether the asthenosphere or the oceanic lithosphere participates in the magmatism of Cape Verde Islands was previously discussed for silicate rocks (Escrig et al., 2005; Millet et al., 2008). Combining major- and trace-elements with Sr–Nd–Pb–Os isotopes provides evidence for shallow-level assimilation, and argues in favour of a lithospheric origin for the DMM-like component involved in the Cape Verde magmatism. Mixing curves reported in Fig. 4a were produced assuming solid–solid mixing. In this case, DMM mass proportions that best explain our data for the DMM–D'' mixing range between 97.5 and 99%. In our understanding of the model by Mata et al. (2010), the D'' material carried by the Cape Verde plume melted before assimilating the oceanic lithosphere. This does not significantly change the shape of the DMM–D'' mixing curve, as Ce and Nd may have relatively similar behaviour during partial melting. However, because the carbonatitic melts would have been richer in Ce and Nd, an even larger assimilation of lithospheric material has to be considered, and the end-result of such assimilation can hardly be a carbonatite. Thus, although isotopic ratios measured in carbonatite samples can be reproduced with a binary mixing involving DMM- and D''-like materials, mixing proportions obtained from Ce–Nd isotope systems, combined with petrological evidence, argue against such a model.

Old recycled oceanic crust has a low R/R_a ratio, resulting from He depletion through degassing at mid-ocean ridges (Hanyu and Kaneoka, 1997; Moreira and Kurz, 2001; Parai et al., 2009). Hence, mixing of D''-like material with recycled oceanic crust could also explain the helium R/R_a values measured for Cape

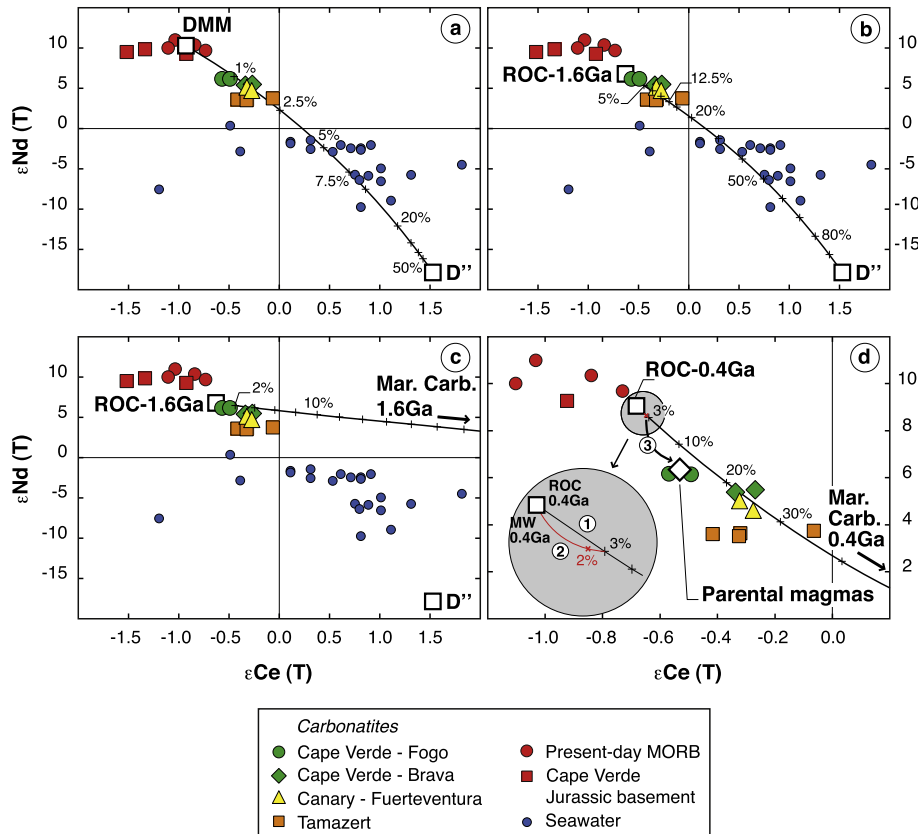


Fig. 4. Comparison between carbonatites, marine carbonates, recycled oceanic crust (ROC) and modelled Depleted Mantle (DMM) and D'' Boundary layer (D'') in the $\epsilon\text{Nd}(T)$ vs. $\epsilon\text{Ce}(T)$ diagram. (a) and (b) illustrate the binary mixing between D''-like material and either DMM-like oceanic lithosphere or 1.6 Ga-old recycled oceanic crust (Mata et al., 2010). (c) illustrates the binary mixing between 1.6 Ga-old recycled oceanic crust and secondary calcitic carbonates (Hoernle et al., 2002). (d) corresponds to the three-stage model by Doucelance et al. (2010): (1) partial melting of 400 Ma-old recycled oceanic crust and marine carbonates in mass proportions of 97:3; (2) mixing of carbonatitic melts generated at step 1 with mantle wedge (MW) in mass proportions of 2:98; and (3) radioactive decay and partial melting. For step 1, garnet and clinopyroxene are assumed to control trace element budget. Mineralogy and partition coefficients from the experimental study of Hammouda et al. (2009) are used for Ce and Nd content calculations. The melting degree is taken as being equal to the amount of carbonates in the mixing of marine carbonates and oceanic crust. The open diamond represents one specific model that allows reproducing Fogo carbonatites. Values for each mixing component are present-day values except for (d), for which it corresponds to 400 Ma-old ones. Ticks correspond to mass proportions of D''-like material (a&b) or recycled carbonates (c&d). Seawater data are from Shimizu et al. (1994) and Tazoe et al. (2011).

Verde carbonatites. Here, Ce–Nd ratios of Cape Verde samples imply mixing proportions of around 5:95 for D''-like material and recycled oceanic crust, respectively (Fig. 4b), in agreement with Mourão et al. (2012) who involved 1.3 Ga-old recycled oceanic crust with lower mantle material in mass proportions of 90:10 for the source of Brava carbonatites. This corresponds to $R/R_a \sim 8.3$ ($^4\text{He}/^3\text{He} \sim 87,500$) for calcic-carbonatites, assuming $R/R_a = 0$ for ROC, and $R/R_a = 50$ ($^4\text{He}/^3\text{He} \sim 14,450$) for lower mantle (Stuart et al., 2003), together with respective ^4He contents of 3×10^{-5} cc-STP/g (radioactive decay with U and Th MORB-like values during 1.6 Ga) and 1×10^{-4} cc-STP/g (Allègre et al., 1986). Such a value is consistent with the R/R_a values of 6.7 and 9 that Mata et al. (2010) measured for Fogo and Brava carbonatites. This does not explain, however, the high values ($R/R_a = 12.6\text{--}15.5$) of São Vicente samples.

Mixing proportions obtained from Ce–Nd isotope systems can also be integrated into discussions on the carbon content of parental magmas of carbonatites. The bulk silicate Earth contains 765 ± 300 ppm of carbon (Marty, 2012), and some lower mantle domains may deliver up to 840 ppm C (3100 ppm CO_2 , see Dasgupta, 2013). Thus, the mixing between oceanic lithosphere (20 ppm C, Marty, 2012) or recycled oceanic crust (containing no carbon) with D''-like material in mass proportions of 1 to 5% leads to maximum CO_2 contents of between 70 and 150 ppm for the source of carbonatite parental magmas, which limits the partial melting rate to 0.015% in the best case. Such a low value questions

the possibility of connecting small drops of carbonatitic melts and for the carbonatite melts to subsequently reach the surface. Thus, although isotopic ratios measured in carbonatite samples can be reproduced with a binary mixing involving ROC- and D''-like materials, combining mixing proportions inferred from Ce–Nd and He and C data does not support such a model.

5.3.2. Recycled carbon

Turning to carbonate-recycling models (melting of recycled oceanic crust and carbonate mixtures), calculated Ce–Nd values reproduce measured isotopic compositions of carbonatites (Fig. 4c, d). Corresponding carbonate proportions are in the order of a few %. This corresponds to reasonable amounts of C to produce carbonatitic melts able to reach the surface, as well as a reasonable amount of carbonate sediments compared to that of the oceanic crust. This is also in agreement with He ratios measured in calcic-carbonatites. Doucelance et al. (2010) showed that a late assimilation of a small proportion ($\sim 2\%$) of plume melts by ocean-lithosphere carbonatitic melts allows satisfactory modelling of He composition, without modifying Nd isotope ratios. In the same way, in the case of deep recycling, secondary calcitic carbonates and subducted ocean crust can pick up high $^3\text{He}/^4\text{He}$ during storage in D'' (or simply within the lower mantle). Our calculations show that a 5% contribution of the high- ^3He reservoir is enough to explain the carbonatite $^3\text{He}/^4\text{He}$ data. Both models of carbonate recycling involve altered oceanic crust and marine and/or secondary

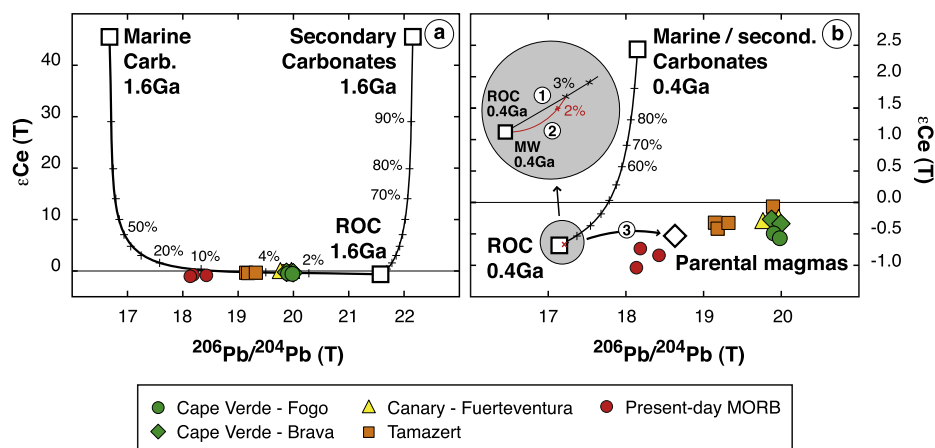


Fig. 5. Comparison between carbonatites, recycled oceanic crust (ROC), marine and secondary carbonates in the $\epsilon_{\text{Ce}}(T)$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}(T)$ diagram. (a) illustrates the binary mixing between 1.6 Ga-old recycled oceanic crust and marine and secondary calcitic carbonates (Hoernle et al., 2002). Ce and Pb isotope compositions are present-day values. (b) corresponds to the three-stage model by Doucelance et al. (2010): (1) partial melting of 400 Ma-old recycled oceanic crust and marine carbonates in mass proportions of 97:3; (2) mixing of carbonatitic melts generated at step 1 with mantle wedge (MW) in mass proportions of 2:98; and (3) radioactive decay and partial melting. For step 1, garnet and clinopyroxene are assumed to control trace element budget. Mineralogy and partition coefficients from the experimental studies of Hammouda et al. (2009) and Jones et al. (1995) are used for Ce and Pb content calculations. The melting degree is taken as being equal to the amount of carbonates in the mixing of marine carbonates and oceanic crust. Values for each mixing component are 400 Ma-old values. The open diamond represents the specific model that allows reproducing Ce–Nd isotope compositions of Fogo carbonatites (see Fig. 4). Ticks correspond to mass proportions of recycled carbonates. Pb data for present-day MORB are from Schiano et al. (1997) and Debaille et al. (2006).

calcitic carbonates. Although they present major differences concerning the age and depth of recycling, they end up with similar Ce–Nd isotopic compositions for carbonatites.

5.4. Pb isotope constraints on the age and depth of carbonate recycling

The carbonate recycling models discussed above involve altered oceanic crust combined with marine and/or secondary calcitic carbonates. Ce and Nd isotopes are barely (if not) sensitive to the nature of the carbonates (marine or secondary) compared to U–Pb, because La–Ce and Sm–Nd pairs behave similarly. Marine carbonates have a low U/Pb ratio of 0.04 (Patino et al., 2000) whereas secondary calcitic carbonates show a wide range of values from 0.0005 to 10 (mean value = 1.4, see supplementary data in Kelley et al., 2005). Thus secondary carbonates are expected to develop more radiogenic Pb isotope ratios than carbonate sediments with time.

The depth of carbonate recycling is also related to their nature. Hammouda (2003) and Yaxley and Brey (2004) have shown that carbonates recycled into the mantle are unlikely to be transported to depths greater than ~300 km due to melting reactions occurring along the subduction geotherm, whereas Dasgupta et al. (2004) proposed that the solidus of carbonated eclogite will not intersect the subduction geotherm before the transition zone. Furthermore, subducted sediments (including carbonates) are supposed to detach from the downgoing slab to form buoyant diapirs that may reduce the transport of trace elements and volatiles such as CO_2 into the deep mantle (Behn et al., 2011). Thus, if carbonates can be recycled, experimental studies strongly suggests they cannot survive transportation to the base of the lower mantle. As a consequence, only secondary carbonates trapped in deep fractures of the oceanic crust may escape melting and be recycled down to the deepest part of the lower mantle (Hammouda, 2003).

Hoernle et al. (2002) linked the genesis of Cape Verde and Canary calcio-carbonatites to the melting of secondary calcitic carbonates in 1.6 Ga-old, deeply recycled (down to the lower mantle), oceanic crust (the age of 1.6 Ga was determined from the Canary and Cape Verde carbonatite Pb data that form a linear trend in the uraniumogenic Pb isotope diagram). They considered that U is preferentially partitioned into carbonates and that carbonate precipitation mostly controls the U budget in altered oceanic crust

(Staudigel et al., 1996). Hence, they estimated the Pb isotope composition of altered oceanic crust using a two-stage model. Stage 1 is from the Stacey and Kramers (1975) evolution curve and stage 2 uses a high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ratio of 22 (or $\text{U}/\text{Pb} \sim 0.33$) corresponding to the value compiled for carbonate rocks by Faure (1986). The model was in agreement with the HIMU-like compositions of silicate samples from the Cape Verde archipelago that were explained by the recycling of an ancient, altered oceanic crust (Gerlach et al., 1988) thus suggesting that silicate and carbonatite samples from both archipelagos were related to the same, plume-related components. Fig. 5a compares the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic ratio that is calculated for altered oceanic crust (or secondary carbonates) following Hoernle et al. (2002) with that of calcio-carbonatites. Natural samples have significantly less radiogenic Pb ratios. Considering mixing with recycled oceanic crust does not lower $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values, as 1.6 Ga-old, recycled oceanic crust also presents $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios higher than those of carbonatites. On the contrary, radioactive ingrowth with a lower μ -value of ~2.5 ($\text{U}/\text{Pb} = 0.04$), as measured in carbonate sediments, gives $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of ~16.67 that are able to balance the radiogenic Pb signature of recycled Proterozoic oceanic crust (see also Table 4). However, deep recycling of marine carbonates remains uncertain, thus suggesting that secondary carbonates have a lower $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ratio than that proposed by Hoernle et al. (2002).

On the other hand, Doucelance et al. (2010) proposed that oceanic carbonatites resulted from plume-induced partial melting of oceanic lithosphere containing portions of mantle wedge metasomatized by carbonatitic melts associated with the recycling of ~400 Ma-old marine carbonates and oceanic crust, together with minor assimilation of plume melts. The age of 400 Ma was selected to illustrate the model only because it was in agreement with geodynamic models of closure of the Rheic Ocean and opening of the Central Atlantic. Partial melting of 400 Ma-old oceanic crust and marine carbonates in mass proportions of 97:3 and subsequent metasomatism of the mantle wedge gives 400 Ma-old, carbonatite-metasomatized mantle with $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of between 17.3 and 17.5, whose present-day value strongly depends on the U/Pb ratio of recycled carbonates. Considering marine carbonates with $\text{U}/\text{Pb} = 0.04$ gives $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of around 18.5 (Fig. 5b). Such values are less radiogenic than those measured for Cape Verde and Canary calcio-carbonatites. Alternatively,

secondary calcitic carbonates with a higher U/Pb ratio may develop more radiogenic Pb compositions. However, considering $U/Pb = 0.33$ ($^{238}U/^{204}Pb \sim 22$) due to preferential partitioning of U gives $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios of ~ 18.6 for carbonatites, again less radiogenic than measured values (Fig. 5b and Table 4). This last result is related to our modelling of U and Pb concentrations of secondary carbonates. In order to increase the U/Pb ratio from 0.04 to 0.33, we have considered that secondary carbonates have the same U content as marine carbonates, but lower Pb. The higher U/Pb ratio of secondary carbonates is then balanced by their lower Pb concentration. This illustrates how dependent the model is on U and Pb concentrations (and thus U/Pb ratios) in secondary carbonates, as is the case for Hoernle et al. (2002). For example, using average U and Pb concentrations of 3 and 12 ppm ($U/Pb = 0.25$) measured in secondary carbonates by Kelley et al. (2005) gives a $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratio of ~ 19 . Finally, another solution is to age recycling in order to allow higher $^{206}Pb/^{204}Pb$ in-growth by radioactive decay. For example, using the same model with 600–700 Ma-old marine carbonates and oceanic crust gives $^{206}Pb/^{204}Pb$ isotopic ratios of between 19.5 and 19.8, in agreement with values measured in carbonatites from the Cape Verde and Canary archipelago.

Pb isotope compositions measured in oceanic calcio-carbonatites are more variable than Ce and Nd ones. They are associated with $^{238}U/^{204}Pb$ ratios ranging from 0.2 to 362 (Hoernle et al., 2002; De Ignacio et al., 2006, 2012; this study), also more variable than their $^{138}La/^{142}Ce$ and $^{147}Sm/^{144}Nd$ counterparts. Most of them, however, show values < 20 (26 out of 32 samples with measured U and Pb contents). Values calculated in the source of carbonatite parental magmas define a small range of 20–25 when considering deep and shallow, marine and secondary carbonate recycling models. Decrease of the U/Pb ratio during carbonatite source partial melting is in agreement with augite/carbonate liquid partition coefficients determined for these two elements by Jones et al. (1995). However, the experimental results of Dasgupta et al. (2009) show that U is more incompatible than Pb during peridotite-derived carbonatite genesis under upper mantle conditions, thus suggesting that $^{238}U/^{204}Pb$ measured in natural carbonatites should be greater than 25. The disagreement between the experimental partitioning data, together with the great variability of U/Pb ratios in secondary carbonates, makes the modelling of U/Pb fractionation and evolution during carbonatite genesis difficult.

6. Conclusions

Oceanic calcio-carbonatites from the Cape Verde and Canary archipelagos (Atlantic Ocean) and Moroccan samples from Tamazert massif show Ce–Nd isotope compositions that plot on a mixing trend between a depleted end-member (unradiogenic Ce and radiogenic Nd) and either marine carbonates or an enriched component with similar Ce–Nd to that inferred for the D'' boundary layer. Mixing proportions obtained from Ce–Nd isotopes coupled to petrological considerations favour the recycling of marine carbonates as the source of carbon rather than primordial one. In any case, the D''-like component inferred from high $^3He/^4He$ ratios occurs in minor proportions in the source of parental magmas of carbonatites.

Pb isotope compositions lead to investigation into the age and depth of carbonate recycling. However, both remain difficult to constrain due to large uncertainties in U/Pb fractionation in recycled carbonates and also in Pb behaviour during carbonatite source partial melting.

It may seem that the 'shallow' recycling scenario requires very specific conditions compared to the 'deep' one: the oceanic lithosphere must contain carbonatite-melt metasomatized portions and it has to be thick enough in order to favour plume-induced partial melting at its base. However, this may explain why oceanic

carbonatites are so rare and are not observed in all HIMU-like archipelagos.

Finally, whatever the recycling model, we would like to emphasize that our results suggest that organic carbon has to be recycled together with marine and/or secondary carbonates in order to balance their zero $\delta^{13}C$ value. Indeed, carbon from carbonatites usually possesses isotopic composition with $\delta^{13}C$ around -5.5% , which is interpreted as representing "mantle carbon", although the ultimate origin of the carbon has never been properly debated. As an alternative, our results may also suggest that melting after recycling of MORB and carbonates as well as migration into the mantle is able to shift carbon isotopes towards mantle values. These last points underline the necessity of improving our understanding of the $\delta^{13}C$ values of mantle reservoirs.

Acknowledgements

The authors wish to thank João Mata who kindly provided Brava samples and Saïd Mourtada for Tamazert ones. The authors are also grateful to Delphine Auclair and Jean-Luc Piro for support during Ce–Nd isotope and trace element analyses and Christian Pin for his contribution to the development of the La–Ce systematics. Frances van Wyk de Vries helped us with the quality of the manuscript. The paper was also improved by critical comments from two anonymous reviewers. This research was financed by the French Government Laboratory of Excellence initiative n° ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne, the European Regional Development Fund, and INSU projects SYSTER 2013 & 2014. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 122.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.042>.

References

- Allègre, C.-J., Lewin, E., 1989. Chemical structure and history of the Earth: evidence from global non-linear inversion of isotopic data in a three-box model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 96, 61–88.
- Allègre, J.-C., Staudacher, T., Sarda, P., 1986. Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 127–150.
- Amakawa, H., Nozaki, Y., Masuda, A., 1996. Precise determination of variations in the $^{138}Ce/^{142}Ce$ ratios of marine ferromanganese nodules. *Chem. Geol.* 131, 183–195.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197–214.
- Bailey, D.K., 1989. Carbonate-rich melts from the mantle in the volcanoes of south-east Zambia. *Nature* 338, 415–418.
- Baker, J., Peate, D., Waight, T., Meyzen, C., 2004. Pb isotopic analysis of standards and samples using a Pb–Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* 211, 275–303.
- Behn, M.D., Kelemen, P.B., Hirth, G., Hacker, B.R., Massonne, H.-J., 2011. Diapirs as the source of the sediment signature in arc lavas. *Nat. Geosci.* 4, 641–646.
- Bell, K., Blenkinsop, J., 1987. Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: implications for mantle heterogeneity. *Geology* 15, 99–102.
- Bell, K., Tilton, G.R., 2001. Nd, Pb and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity. *J. Petrol.* 42, 1927–1945.
- Bellot, N., Boyet, M., Pin, C., Chauvel, C., Doucelance, R., Auclair, D., 2013. Development of the La–Ce Systematics: application to Arc Magmas. *Mineral. Mag.* 77, 682.
- Bertram, C.J., Elderfield, H., Aldridge, R.J., Conway Morris, S., 1992. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{143}Nd/^{144}Nd$ and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 239–249.
- Bosse, V., Doucelance, R., Fornari, M., Mata, J., 2007. Temporal evolution of the Cabo Verde archipelago: new constraints from ^{40}Ar – ^{39}Ar data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, Suppl. 1, A110.
- Bouabdellah, M., Hoernle, K., Kchit, A., Duggen, S., Hauff, F., Klügel, A., Lowry, D., Beaudoin, G., 2010. Petrogenesis of the Eocene Tamazert Continental Carbonatites (Central High Atlas, Morocco): implications for a common source for

- the Tamazert and Canary and Cape Verde Island carbonatites. *J. Petrol.* 51, 1655–1686.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273, 48–57.
- Boyett, M., Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* 309, 576–581.
- Boyett, M., Carlson, R.W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 254–268.
- Cantagrel, J.-M., Fuster, J.-M., Pin, C., Renaud, U., Ibarrola, E., 1993. Lower Miocene carbonatites from Fuerteventura (23 Ma: U–Pb, Zircon) and the early magmatism of an oceanic island (Canary Islands). *C. R. Acad. Sci. Paris* 316, 1147–1153.
- Carlson, R.W., Boyett, M., 2008. Composition of the Earth's interior: the importance of early events. *Philos. Trans. R. Soc. A* 366, 4077–4103.
- Cartigny, P., Harris, J.W., Phillips, D., Girard, M., Javoy, M., 1998. Subducted-related diamonds? The evidence for a mantle-derived origin from coupled $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{15}\text{N}$ determinations. *Chem. Geol.* 147, 147–159.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. HIMU-EM: the French Polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.* 110, 99–119.
- Dalton, J.A., Wood, B.J., 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 119, 511–525.
- Dasgupta, R., 2013. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. *Rev. Mineral. Geochem.* 75, 183–229.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M., Withers, A.C., 2004. Deep cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 227, 73–85.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., McDonough, W.F., Spiegelman, M., Withers, A.C., 2009. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. *Chem. Geol.* 262, 57–77.
- Debaille, V., Blichert-Toft, J., Agranier, A., Doucelance, R., Schiano, P., Albarede, F., 2006. Geochemical component relationships in MORB from the Mid-Atlantic Ridge, 22–35° N. *Earth Planet. Sci. Lett.* 241, 844–862.
- De Ignacio, C., Muñoz, M., Sagredo, J., Fernandez-Santin, S., Johansson, A., 2006. Isotope geochemistry and FOZO mantle component of the alkaline-carbonatitic association of Fuerteventura, Canary Islands, Spain. *Chem. Geol.* 232, 99–113.
- De Ignacio, C., Muñoz, M., Sagredo, J., 2012. Carbonatites and associated nephelinites from São Vicente, Cape Verde Islands. *Mineral. Mag.* 76, 311–355.
- Deines, P., 1989. Stable isotope variations in carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman Ltd., London, UK, pp. 301–359.
- Derry, L.A., Jacobsen, S.B., 1988. The Nd and Sr isotopic evolution of Proterozoic seawater. *Geophys. Res. Lett.* 15, 397–400.
- Doucelance, R., Manhès, G., 2001. Reevaluation of precise lead isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry: comparison with determinations by plasma source mass spectrometry. *Chem. Geol.* 176, 361–377.
- Doucelance, R., Escrig, S., Moreira, M., Gariépy, C., Kurz, M.D., 2003. Pb–Sr–He isotope and trace element geochemistry of the Cape Verde Archipelago. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3717–3733.
- Doucelance, R., Hammouda, T., Moreira, M., Martins, J.C., 2010. Geochemical constraints on depth of origin of oceanic carbonatites: the Cape Verde case. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 7261–7282.
- Eggler, D.H., 1978. The effect of carbon dioxide upon partial melting of peridotite in the system sodium oxide–calcium oxide–aluminum oxide–magnesium oxide–silicon dioxide–carbon dioxide to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite–water–carbon dioxide system. *Am. J. Sci.* 278, 305–343.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 105–126.
- Escrig, S., Doucelance, R., Moreira, M., Allègre, C.J., 2005. Os isotope systematics in Fogo basalts: evidence for lower continental crust residing in the oceanic lithosphere beneath the Cape Verde Islands. *Chem. Geol.* 219, 93–113.
- Faure, G., 1986. *Principles of Isotope Geology*. Wiley, Chichester.
- Gerlach, D.C., Cliff, R.A., Davies, G.R., Norry, M., Hodgson, N., 1988. Magma sources of the Cape Verdes Archipelago: isotopic and trace element constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2979–2992.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 87, 249–265.
- Hammouda, T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 357–368.
- Hammouda, T., Moine, B.N., Devidal, J.L., Vincent, C., 2009. Trace element partitioning during partial melting of carbonated eclogites. *Phys. Earth Planet. Inter.* 174, 60–69.
- Hammouda, T., Chantel, J., Manthilake, G., Guignard, J., Crichton, W., 2014. Hot mantle geotherms stabilize calcic carbonatite magmas up to the surface. *Geology* 42, 911–914.
- Hanyu, T., Kaneoka, I., 1997. The uniform and low He/He ratios of HIMU basalts as evidence for their origin as recycled materials. *Nature* 390, 273–276.
- Hoernle, K., Tilton, G., LeBas, M.J., Duggen, S., Garbe-Schönberg, D., 2002. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contrib. Mineral. Petrol.* 142, 520–542.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314.
- Holm, P.M., Wilson, J.R., Christensen, B.P., Hansen, L., Hansen, S.L., Hein, K.M., Mortensen, A.K., Pedersen, R., Plesner, S., Runge, M.K., 2006. Sampling the Cape Verde mantle plume: evolution of melt composition on Santo Antão, Cape Verde Islands. *J. Petrol.* 47, 145–189.
- Jones, J.H., Walker, D., Pickett, D.A., Murrell, M.T., Beattie, P., 1995. Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1307–1320.
- Kelley, K.A., Plank, T., Farr, L., Ludden, J., Staudigel, H., 2005. Subduction cycling of U, Th, and Pb. *Earth Planet. Sci. Lett.* 234, 369–383.
- Kiseeva, E.S., Yaxley, G.M., Hermann, J., Litasov, K.D., Rosenthal, A., Kamenetsky, V.S., 2012. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5–5.5 GPa – implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle. *J. Petrol.* 53, 727–759.
- Lancelot, J., Allègre, C.J., 1974. Origin of carbonatitic magma in the light of the Pb–U–Th isotope system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 233–238.
- Madeira, J., Mata, J., Mourão, C., Brum da Silveira, A., Martins, S., Ramalho, R., Hoffmann, D.L., 2010. Volcano-stratigraphic and structural evolution of Brava Island (Cape Verde) based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, U–Th and field constraints. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 196, 219–235.
- Makishima, A., Masuda, A., 1993. Primordial Ce isotopic composition of the Solar System. *Chem. Geol.* 106, 197–205.
- Manhès, G., Minster, J.-F., Allègre, C.J., 1978. Comparative U–Th–Pb and Rb–Sr study of the St-Séverin amphoterites: consequence for early solar system chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 39, 14–24.
- Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313–314, 56–66.
- Marty, B., Tolstikhin, I., Kamensky, I.L., Nivin, V., Balaganskaya, E., Zimmermann, J.-L., 1998. Plume-derived rare gases in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 164, 179–192.
- Mata, J., Moreira, M., Doucelance, R., Ader, M., Silva, L.C., 2010. Noble gas and carbon isotopic signatures of Cape Verde oceanic carbonatites: implications for carbon provenance. *Earth Planet. Sci. Lett.* 291, 70–83.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- Millet, M.-A., Doucelance, R., Schiano, P., David, K., Bosq, C., 2008. Mantle plume heterogeneity versus shallow-level interactions: a case study, the São Nicolau Island, Cape Verde archipelago. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 176, 265–276.
- Moreira, M., Kurz, M., 2001. Subducted oceanic lithosphere and the origin of the “high” basalt helium isotopic signature. *Earth Planet. Sci. Lett.* 189, 49–57.
- Mourão, C., Mata, J., Doucelance, R., Madeira, J., Brum da Silveira, A., Silva, L.C., Moreira, M., 2010. Quaternary extrusive calcic-carbonatite volcanism in Brava Island (Cape Verde). *J. Afr. Earth Sci.* 56, 59–74.
- Mourão, C., Mata, J., Doucelance, R., Madeira, J., Millet, M.-A., Moreira, M., 2012. Geochemical temporal evolution of Brava Island magmatism: constraints on the variability of Cape Verde mantle sources and on carbonatite–silicate magma link. *Chem. Geol.* 334, 44–61.
- Mourtada, S., LeBas, M.J., Pin, C., 1997. Petrogenesis of Mg-carbonatites from Tamazert in the Moroccan High Atlas. *C. R. Acad. Sci. Paris* 325, 559–564.
- Nelson, D.R., Chivas, A.R., Chappell, B.W., McCulloch, M.T., 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1–17.
- Parai, R., Mukhopadhyay, S., Lassiter, J.C., 2009. New constraints on the HIMU mantle from neon and helium isotopic compositions of basalts from the Cook-Austral Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 253–261.
- Patino, L.C., Carr, M.J., Feigenson, M.D., 2000. Local and regional variations in Central American arc lavas controlled by variations in subducted sediment input. *Contrib. Mineral. Petrol.* 138, 265–283.
- Pearson, D.G., Boyd, F.R., Haggerty, S.E., Pasteris, J.D., Field, S.W., Nixon, P.H., Pokhilenko, N.P., 1994. The characterization and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: a petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 115, 449–466.
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* 145, 325–394.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *The Crust*. In: *Treatise on Geochemistry*, vol. 3. Elsevier–Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- Salter, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 5. <http://dx.doi.org/10.1029/2003GC000597>.
- Sasada, T., Hiyagon, H., Bell, K., Ebihara, M., 1997. Mantle-derived noble gases in carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4219–4228.
- Sato, J., Hirose, T., 1981. Half-life of ^{138}La . *Radiochem. Radioanal. Lett.* 46, 145–152.

- Schiano, P., Birk, J.-L., Allègre, C.J., 1997. Osmium–strontium–neodymium–lead isotopic covariations in mid-ocean ridge basalt glasses and the heterogeneity of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 150, 363–379.
- Shimizu, H., Tachikawa, K., Masuda, A., Nozaki, Y., 1994. Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 323–333.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 26, 207–221.
- Staudigel, H., Plank, T., White, B., Schminke, H.-U., 1996. Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust: DSDP Sites 417 and 418. In: *Subduction: Top to Bottom*. In: *Geophysical Monograph*, vol. 96. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 19–38.
- Stuart, F.M., Lass-Evans, S., Fitton, J.G., Ellam, R.M., 2003. High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in picritic basalts from Baffin Island and the role of a mixed reservoir in mantle plumes. *Nature* 424, 57–59.
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., Masuda, A., 1987. Combined La–Ce and Sm–Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature* 327, 113–117.
- Tanimizu, M., 2000. Geophysical determination of the ^{138}La β^- decay constant. *Phys. Rev. C* 62, 017601.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241–265.
- Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., 2011. Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 12. <http://dx.doi.org/10.1029/2010GC003342>.
- Tolstikhin, I.N., Kramers, J.D., Hofmann, A.W., 2006. A chemical Earth model with whole mantle convection: the importance of a core–mantle boundary layer (D'') and its early formation. *Chem. Geol.* 226, 79–99.
- Wallace, M.E., Green, D.H., 1988. An experimental determination of primary carbonate magma composition. *Nature* 335, 343–346.
- Willbold, M., 2007. Determination of Ce isotopes by TIMS and MC-ICPMS and initiation of a new, homogeneous Ce isotopic reference material. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1364–1372.
- Woolley, A.R., Kempe, D.R.C., 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites, Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 1–14.
- Woolley, A.R., Kjarsgaard, B.A., 2008. Carbonatite Occurrences of the World: Map and Database. Geological Survey of Canada, Open File. 1 CD-ROM + 1 map.
- Workman, R.K., Hart, S.R., 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 53–72.
- Wyllie, P.J., Huang, W.L., 1976. Carbonation and melting reactions in the system $\text{CaO–MgO–SiO}_2\text{–CO}_2$ at mantle pressures with geophysical and petrological applications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 54, 79–107.
- Wyllie, P.J., Huang, W.-L., Otto, J., Byrnes, A.P., 1983. Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system $\text{CaO–MgO–SiO}_2\text{–CO}_2$ to 30 kbar. *Tectonophysics* 100, 359–388.
- Yaxley, G.M., Brey, G.P., 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 146, 606–619.